

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Літинська Марта Ігорівна

УДК 628.161.2

ДИСЕРТАЦІЯ

Видалення сполук арсену та гуматів з водного середовища

05.17.21 – технологія водоочищення

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело _____. М.І. Літинська

Науковий керівник Астрелін Ігор Михайлович, доктор технічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Літинська М.І. Видалення сполук арсену та гуматів з водного середовища. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.21 «Технологія водоочищення». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розробці та науковому обґрунтуванню методу для ефективного видалення сполук арсену різних ступенів окиснення та гуматів з природних вод.

В результаті критичного літературного огляду показано, що арсенвмісні сполуки є небезпечними політантами, які широко присутні у природних водах. Аналіз методів видалення арсеновмісних речовин з водного середовища показав, що найбільш ефективні є сорбційні методи, в яких використання ферумвмістих сполук як сорбентів для видалення сполук арсену з водного середовища є найбільш перспективним.

В дисертації теоретично (на основі літературних даних та розрахунків) та експериментально (в результаті сорбційних досліджень) обґрунтовано вибір сполук феруму, як основного сорбуючого компоненту для видалення сполук арсену з водного середовища. Встановлено, що сполуки алюмінію недоцільно використовувати для деарсенізації внаслідок їх низької сорбційної ефективності.

Різними способами (гетерогенне осадження, гомогенне осадження, гідротермальний метод) синтезовано ряд ферумвмісних сорбційних матеріалів, серед яких порошкові, зернисті на основі активованого вугілля та суспензійні сорбенти.

Встановлено, що сорбенти серії PFA, отримані методом гетерогенного осадження, демонструють схожу ефективність у видаленні арсенат-іонів для багатьох температур термообробки. Оскільки, зразки з температурою

висушування 75-150 °С демонструють практично таку ж ефективність по відношенню до арсенат-іонів, що і велика кількість зразків з вищими температурами термообробки, то недоцільно затрачати енергію для прожарювання зразків а вищих температур. Зразки, висушені за невисоких температур, складаються з аморфної фази.

Хоча за тривалості адсорбції 120 хвилин зразки серії PFA та PFU демонструють однакову ефективність, досягаючи повного видалення арсенат-іонів з розчину з вихідною концентрацією 500 мкг As/дм³, але при меншій тривалості сорбції зразки серії PFU, синтезовані методом гомогенного осадження, показують суттєво вищу ефективність. Тобто, доцільним є обрати ферум(III) оксигідроксид для подальших синтезів та досліджень.

Показано, що при використанні методу гетерогенного осадження тип осаджувача та умови термообробки приводять до отримання різних фазових композицій ферумвмісних сорбентів, а саме Fe₂O₃, FeOОН та аморфної гідроксидної фази. Метод гомогенного осадження дозволяє отримати дрібнодисперсний ферум(III) оксигідроксид, суспензія якого є стабільною впродовж тривалого часу. На підставі виявлених закономірностей розроблено спосіб синтезу дрібнодисперсного феруму (III)оксигідроксиду.

Експериментально підтверджено, що адсорбція арсенат-іонів на ферумвмісних сорбційних матеріалах відповідає псевдо-другому порядку реакції. Досліджено вплив сторонніх іонів на адсорбцію арсенат-іонів на ФСМ та встановлено, що найменше адсорбції арсенату заважають хлорид-іони, а найбільше – гідрокарбонат-іони. Вплив сульфатів та хлоридів практично не залежить від рН (зміна ефективності очищення в межах 3%), тоді як вплив присутніх гідрокарбонат-іонів в дуже значній мірі залежить від рН середовища (у випадку FeOОН ефективність видалення арсену зменшується на 31% при підвищенні рН модельної води з 6,0 до 8,0), що може пояснюватись вуглекислотою рівновагою у розчині та утворенням малорозчинних карбонатів на поверхні сорбенту.

Вибір раціональних умов синтезу ферумвмісного сорбційного матеріалу було здійснено на основі результатів сорбційних експериментів (по відношенню до сполук арсену та гуматів), тесту капілярного просочування, мікроскопії та рентгенівських досліджень.

Встановлено закономірності вилучення сполук арсену та гуматів, які свідчать про те, що матеріали на основі фази FeOON характеризуються високою питомою адсорбцією до арсенат- та арсеніт-іонів (близько 70 мг As/г), невеликим часом капілярного просочування (61,3-63,7 с) та вищою, ніж у інших синтезованих матеріалів, сорбційною ефективністю відносно гуматів. Синтезований феруму(III) оксигідроксид ефективно видаляє сполуки арсену різного походження (арсенати, арсеніти, арсено-ароматичні та гумінові) в широкому діапазоні рН. Розроблений спосіб синтезу дрібнодисперсного феруму(III) оксигідроксиду є швидшим та економічнішим, ніж вже існуючі за рахунок скорочення стадії термообробки та використання іншої сировини, що підтверджено патентом України на корисну модель.

Випробування на реальних підземних та поверхневих водах дозволили встановити, що обраний ферум(III) оксигідроксид ефективно видаляє сполуки арсену та органічні речовини не тільки з модельних вод, а й з природних, дозволяючи досягнути нормативних вимог. Було досліджено два зразки, відібраних поблизу с. Кваси Закарпатської області. Незважаючи на дуже високий вміст арсену у вихідних водах (16733 та 13263 мкг/дм³), що більше ніж в 1673 та 1326 рази, відповідно, перевищує ГДК по вмісту арсену у питній воді, доза 200 мг/дм³ сорбенту SFU (8/30) дозволила очистити воду до безпечної якості.

Також було перевірено сорбент SFU (8/30) на Дніпровській воді, яка виступила прикладом високозабарвленої природної води, що містить фосфати. Фосфати було видалено практично повністю, суттєво знижено вміст жовтозабарвлених сполук, але в значно меншій мірі видалено сполуки, що мають в своїй будові ароматичне кільце. Також з підвищенням дози ростуть лужність та рН, що можна пояснити вивільненням гідроксид-іонів у розчин,

внаслідок заміни ОН-груп адсорбенту іншими аніонами. На підставі проведених досліджень розроблена та запропонована принципова схема очищення водних об'єктів від арсенатів.

Обґрунтовано використання комбінованого методу «дрібнодисперсний адсорбент-мембрана» для очищення арсеновмісних вод різного складу та походження, який дозволяє не тільки ефективно очищувати води від сполук арсену та гуматів, а й захищувати мембрани від колоїдного фоулінгу через легке видалення шару відпрацьованого сорбенту зворотною промивкою, в результаті чого повністю відновлюється пропускна властивість мембрани, що перевірено на 10 циклах.

Наукові положення, розроблені методики та експериментальні дані використано в рамках дисциплін «Технологія та обладнання підготовки питної та технічної води», «Прецизійні методи аналізу неорганічних речовин», «Теоретичні основи хімії та технології води» та «Технологія та обладнання очищення стічних вод», що підтверджено відповідними актами впровадження лабораторних робіт у навчальний процес.

Запропонована технологія вилучення сполук арсену з водних середовищ, що базується на використанні суспензійного адсорбенту на основі ферум(III) оксигідроксиду, дозволяє очищати арсеновмісні води різного складу та може використовуватись для видалення арсену з вод різного генезису. Ефективність дослідного зразка (суспензійного адсорбенту на основі ферум(III) оксигідроксиду) у очищенні арсеновмісних модельних стічних вод з вихідним вмістом арсену 500-1000 мкг/дм³ підтверджено відповідним актом випробувань дослідного зразка.

Наукова новизна одержаних результаті полягала в тому, що вперше встановлено взаємозв'язок між фазовими композиціями ферумвмісних сорбентів Fe_2O_3 , FeOOH і аморфної гідроксидної фази та методом синтезу, типом осаджувача та умовами термообробки. Показано, що FeOOH сорбційні матеріали мають науковий інтерес при вилученні сполук арсену з вод різного складу і походження.

Виявлені нові закономірності видалення арсеновмісних сполук та гуматів ферумом (III) оксигідроксидом (FeOOH) як з модельних, так й природних вод дадуть змогу розробити ефективні схеми вилучення сполук арсену різного походження (арсенати, арсеніти, арсено-ароматичні та гумінові сполуки) у широкому діапазоні рН.

Показано, що при використанні комбінації «дрібнодисперсний ферум (III) оксигідроксид (FeOOH)/мембрана» ефективним є не тільки для вилучення сполук арсену (як арсенат, так й арсеніт-іонів) з водного середовища, але й для видалення відпрацьованого дрібнодисперсного ферумвмісного сорбенту.

Ключові слова: гумати, сорбційно-мембранний метод очищення, сполуки арсену, суспензійні адсорбенти, ферумвмісні сорбційні матеріали.

ANNOTATION

Litynska M.I. Removal of arsenic compounds and humates from the aqueous medium. – Qualifying scientific work with the manuscript copyright.

The thesis for a candidate of technical sciences degree by the specialty 05.17.21 "Technology of water purification". – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2021.

The thesis is devoted to the development and scientific substantiation of the method for effective removal of arsenic compounds of different oxidation states and humates from natural waters.

A critical literature review has shown that arsenic-containing compounds are dangerous pollutants that are widely present in natural waters. Analysis of methods for removing arsenic-containing substances from the aqueous medium has shown that the most effective are sorption methods in which the use of iron-containing compounds as sorbents for the removal of arsenic compounds from the aqueous medium is the most promising.

The thesis theoretically (on the basis of literature data and calculations) and experimentally (as a result of sorption research) substantiates the choice of iron compounds as the main sorbent component for the removal of arsenic compounds from the aqueous medium. It is established that aluminum compounds should not be used for dearsenization due to their low sorption efficiency.

A number of iron-containing sorption materials were synthesized by various methods (heterogeneous precipitation, homogeneous precipitation, hydrothermal method), including powder, granular on the basis of activated carbon and suspension sorbents.

It was found that the sorbents of the PFA series obtained by the method of heterogeneous precipitation show similar efficiency in the removal of arsenate ions for many heat treatment temperatures. Since samples with a drying temperature of 75-150 °C demonstrate almost the same efficiency against arsenate ions as a large number of samples with higher heat treatment temperatures, it is impractical to spend energy for calcination of samples at higher temperatures. Samples dried at low temperatures consist of an amorphous phase.

Although PFA and PFU series samples show the same efficiency at an adsorption duration of 120 minutes, achieving complete removal of arsenate ions from a solution with an initial concentration of 500 µg As/l, but at a shorter sorption time, PFU series samples synthesized by homogeneous precipitation show . That is, it is advisable to choose iron (III) oxyhydroxide for further synthesis and research.

It is shown that when using the method of heterogeneous precipitation, the type of precipitator and heat treatment conditions lead to different phase compositions of iron-containing sorbents, namely Fe_2O_3 , FeOOH and amorphous hydroxide phase. The method of homogeneous precipitation allows to obtain fine iron (III) oxyhydroxide, the suspension of which is stable for a long time. Based on the identified patterns, a method for the synthesis of fine iron (III) oxyhydroxide was developed.

It has been experimentally confirmed that the adsorption of arsenate ions on iron-containing sorption materials corresponds to the pseudo-second order of the

reaction. The effect of foreign ions on the adsorption of arsenate ions on FSM was studied and it was found that chloride ions interfere the least with the adsorption of arsenate, and hydrocarbonate ions interfere the most. The effect of sulfates and chlorides is almost independent of pH (change in purification efficiency within 3%), while the effect of hydrocarbonate ions present depends very much on the pH of the medium (in the case of FeOOH the efficiency of arsenic removal decreases by 31% from 6.0 to 8.0), which can be explained by the carbon dioxide balance in solution and the formation of insoluble carbonates on the surface of the sorbent.

The choice of rational conditions for the synthesis of iron-containing sorption material was made on the basis of the results of sorption experiments (in relation to arsenic and humate compounds), capillary suction time test, microscopy and X-ray studies.

Regularities of extraction of arsenic compounds and humates have been established, which indicate that materials based on the FeOOH phase are characterized by high specific adsorption to arsenate and arsenite ions (about 70 mg As/g), short capillary suction time, 61.3-63.7 c) and higher than other synthesized materials, sorption efficiency relative to humates. Synthesized iron (III) oxyhydroxide effectively removes arsenic compounds of various origins (arsenates, arsenites, arseno-aromatic and humic) in a wide pH range. The developed method of synthesis of fine iron (III) oxyhydroxide is faster and more economical than the existing ones due to the reduction of the stage of heat treatment and the use of other raw materials, which is confirmed by the patent of Ukraine for a utility model.

Tests on real groundwater and surface water have shown that the selected iron (III) oxyhydroxide effectively removes arsenic compounds and organic matter not only from model waters but also from natural ones, allowing to achieve regulatory requirements. Two samples taken near Kwasy village of the Transcarpathian region. Despite the very high content of arsenic in the source water (16733 and 13263 $\mu\text{g/l}$), which is more than 1673 and 1326 times, respectively, exceeds the MPC for the content of arsenic in drinking water, the dose of 200 mg/l sorbent SFU (8/30) allowed to purify water to safe quality.

The sorbent SFU (8/30) was also tested on Dnipro water, which was an example of highly colored natural water containing phosphates. Phosphates were removed almost completely, the content of yellow-colored compounds was significantly reduced, but to a much lesser extent, compounds with an aromatic ring in their structure were removed. Also, with increasing dose, alkalinity and pH increase, which can be explained by the release of hydroxide ions into solution, due to the replacement of OH groups of the adsorbent by other anions.

On the basis of the conducted researches the basic water treatment scheme of arsenic compounds removal is developed and offered.

The use of the combined method "fine adsorbent-membrane" for purification of arsenic-containing waters of different composition and origin, which allows not only to effectively purify water from arsenic compounds and humates, but also to protect membranes from colloidal fouling through easy removal of spent waste. As a result, the permeability property of the membrane is completely restored, which is tested on 10 cycles.

Scientific provisions, developed methods and experimental data were used in the disciplines "Technology and equipment for drinking and industrial water", "Precision methods of analysis of inorganic substances", "Theoretical foundations of chemistry and water technology" and "Technology and equipment for wastewater treatment", which confirmed by the relevant acts of implementation of laboratory work in the educational process.

The proposed technology of extracting arsenic compounds from aqueous media, based on the use of a suspension adsorbent based on iron (III) oxyhydroxide, allows you to purify arsenic-containing waters of different composition and can be used to remove arsenic from waters of different genesis. The efficiency of the test sample (suspension adsorbent based on iron (III) oxyhydroxide) in the treatment of arsenic-containing model wastewater with an initial arsenic content of 500-1000 µg/l was confirmed by the relevant test report of the test sample.

The scientific novelty of the obtained results was that for the first time the relationship between the phase compositions of iron-containing sorbents Fe_2O_3 ,

FeOOH and amorphous hydroxide phase and the method of synthesis, type of precipitator and heating conditions. It is shown that FeOOH sorption materials are scientifically interesting in the removal of arsenic compounds from waters with different composition and origin.

New patterns of removal of arsenic-containing compounds and humates by iron (III) oxyhydroxide (FeOOH) from both model and natural waters will allow to develop effective schemes for removal of arsenic compounds of different origin (arsenates, arsenites, arseno-aromatic and humic compounds in the wide pH range).

It is shown that usage of the combination "fine iron (III) oxyhydroxide (FeOOH) / membrane" is effective not only for the removal of arsenic compounds (both arsenate and arsenite ions) from the aqueous medium, but also for the removal of spent fine particle iron-based adsorbent.

Key words: arsenic compounds, humates, sorption-membrane method of purification, suspension adsorbents, iron-containing sorption materials.

Список публікацій здобувача

1. Літинська М.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2016). Забруднення природних вод арсеновмісними сполуками: Причини та можливі способи вирішення проблеми. Вода та водоочисні технології. Науково-технічні вісті, 1(18), 13-22. (Особистий внесок здобувача – аналітичний огляд літератури за проблематикою досліджень, систематизація даних та написання статті.)

2. Litynska, M., Tolstopalova, N., Astrelin, I. (2017). Neutralization of arsenic pollutants, contained in natural waters: The theoretical analysis of solubility of some arsenates and optimization of the processes. J. Water Environ. Nanotechnol., 2(1), 1-8. (Особистий внесок здобувача – аналітичний огляд літератури за проблематикою досліджень, систематизація даних та написання статті.)

3. Litynska, M., Tolstopalova, N., Astrelin, I. (2017). Ways of Arsenic Compounds Getting into Natural Waters. Modern Environmental Science and Engineering, 3(1), 50-60. (Особистий внесок здобувача – аналітичний огляд

літератури за проблематикою досліджень, систематизація даних та написання статті.)

4. Litynska M., Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. (2017). Powder iron-containing adsorbents for arsenic removal: influence of heating. *Process Eng. J.*, 1(2), 68-72. (Особистий внесок здобувача – постановка та проведення експериментальних досліджень, написання статті.)

5. Літинська М.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М., Петрус Н.В. (2019). Вплив сторонніх іонів на адсорбцію арсенату на ферум(III) оксидах і гідроксидах. *Питання хімії та хімічної технології*, 3, 22-29. (Особистий внесок здобувача – постановка та проведення експериментальних досліджень, систематизація одержаних експериментальних даних, написання статті.)

6. Litynska M., Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. (2019). Ferric Oxyhydroxide as Fouling Prevention Reagent for Low-Pressure Membranes. *J. Ecol. Eng.*, 20(3), 77–84. (Особистий внесок здобувача – постановка та проведення експериментальних досліджень, систематизація одержаних експериментальних даних, створення ілюстративного матеріалу, написання статті.)

7. Litynska M., Gusak A., Tolstopalova N., Astrelin I. (2019). Arsenic-containing wastes of water treatment: possible ways of utilization. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*, 2(25), 18-25. (Особистий внесок здобувача – постановка та проведення експериментальних досліджень, систематизація одержаних експериментальних даних, написання статті.)

8. Astrelin I., Litynska M., Sanginova O., Tolstopalova N., Mitchenko T., Arkhipova A. (2019). Water Utilities' Risk Assesment. *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Physical and Cyber Safety in Critical Water Infrastructure, Sub-Series D: Information and Communication Security*, 56, 106-112. (Особистий внесок здобувача – здійснення розрахунків, створення ілюстративного матеріалу, написання україномовної версії статті.)

9. Патент України на корисну модель №123917. Спосіб синтезу дрібнодисперсного оксигідроксиду заліза (III) для комбінованої сорбційно-мембранної технології водоочищення: Літинська М.І., Антонюк Р.І.,

Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. Заявл. 18.10.2017. Опубл. 12.13.2018. Бюл. №5. (Особистий внесок здобувача – експериментальні дослідження, пошук аналогів, написання патентної документації.)

10. Патент України на корисну модель №133214, МПК B01J20/06, B01J20/20, B01J20/282. Спосіб синтезу допованого оксигідроксидом заліза (III) активованого вугілля для видалення сполук арсену з водного середовища: Літинська М.І., Гусак А.В. Заявл. 29.10.2018. № u201810705. Опубл. 25.03.2019. Бюл. № 6. (Особистий внесок здобувача – експериментальні дослідження, пошук аналогів, написання патентної документації.)

11. Літинська М.І. (2015). Проблема очищення природних вод від сполук арсену. Збірник матеріалів Всеукраїнської студентської наукової конференції з міжнародною участю «Наукова Україна», Дніпропетровськ, 720-722.

12. Літинська М.І. (2015). Проблема видалення сполук арсену з природних вод. Збірка тез доповідей XVIII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», Київ, 110.

13. Літинська М.І., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. (2015). Сорбенти для видалення сполук арсену з природних вод. Збірник матеріалів VII Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження», Дніпропетровськ, 148.

14. Літинська М.І., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. (2015). Арсеновмісні мінерали як джерело сполук арсену в природних водах. Збірка матеріалів Другої Всеукраїнської науково-практичної конференції за міжнародною участю «Екологічні проблеми природокористування та охорона навколишнього середовища», Рівне, 113-114.

15. Litynska M., Astrelin I., Tolstopalova N. (2015). Ways of Arsenic Compounds Getting into Natural Waters. Збірка матеріалів III Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», Київ, 27-29.

16. Litynska M., Tolstopalova N., Astrelin I. (2016). Neutralization of arsenic pollutants of natural waters by converting them into insoluble form. Proceedings of

IWA Specialist Conference «Advances in particle science and separation: Meeting tomorrow's challenges», Oslo, Norway, 435-437.

17. Літинська М.І., Тихонюк О.Ю., Кирій С.О. (2016). Червоний шлам як сорбент очищення води від сполук арсену. Збірник тез доповідей учасників VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 204-205.

18. Litynska M., Tolstopalova N., Astrelin I. (2016). Removal of As (V) Compounds from the Aquatic Phase by Coagulation. Збірник матеріалів XIX Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», Київ, 140-141.

19. Літинська М.І. (2016). Вплив температури прожарювання на властивості продуктів дегідратації гідроксидів феруму (III). Збірник тез доповідей Наукової конференції молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України., Київ, 46-47.

20. Litynska M. (2017). The effect of the drying mode on the selectivity of iron-containing. Хімія та сучасні технології. Збірник матеріалів VIII Міжнародної науково-технічної конференції, Дніпро, 97-98.

21. Litynska M., Tolstopalova N., Astrelin I. (2017). Influence of preparation conditions on As(V) sorption efficiency applying activated carbon doped by iron oxyhydroxide. 5th International Water Forum «Water Resources and Climate». Minsk. Republic of Belarus, 59-62.

22. Litynska M., Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. (2017). Iron (III) oxyhydroxide and iron (III) oxide as adsorbents for arsenic (V) removal from water phase. Збірка матеріалів V Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», Київ, 40-41.

23. Litynska M., Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. (2017). Influence of carrier type on arsenic (V) removal by activated carbon-iron (III) oxyhydroxide adsorbents. Збірник тез доповідей Наукової конференції молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 35-36.

24. Litynska M., Maletskyi Z. (2017). Characterization of iron-based fine particle adsorbents. Ukrianian-Polish Scientific Conference «Membrane and sorption processes and technologies», Membrane Research Center of NaUKMA, Київ, 167-169.

25. Літинська М.І., Антонюк Р.І. (2018). Спосіб моделювання колоїдного фоулінгу. Збірник тез доповідей учасників VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 156.

26. Гусак А.В., Літинська М.І. (2018). Вилучення сполук арсену з водного середовища за допомогою зернистих адсорбентів. Збірник тез доповідей учасників VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 157.

27. Гусак А.В., Літинська М.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2018). Видалення арсено-ароматичних забрудників із водного середовища. Матеріали конференції Всеукраїнської науково-методичної конференції «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи», Шостка, 11.

28. Літинська М.І., Антонюк Р.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2018). Запобігання колоїдного фоулінгу мікрофільтраційних мембран. Матеріали Всеукраїнської науково-методичної конференції «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи», Шостка, 21.

29. Litynska M., Maletskyi Z. (2018). Adsorption of NOM by Heated Iron Oxide Particles (HIOP) at different pH. Збірка матеріалів II Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення», Київ, 59-61.

30. Литинская М.И., Антонюк Р.И., Толстопалова Н.М., Астрелин И.М. (2018). Синтез и использование оксигидроксида железа (III) в очистке природных и сточных вод. Материалы Международной научно-практической конференции «Вода – важный фактор для устойчивого развития», Душанбе, 96-101.

31. Litynska M., Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. (2018). Influence of Synthesis Conditions on Particle Sizes for Precipitation of Ferric Oxyhydroxide.

Book of abstracts of 2nd International conference of innovations in natural science and engineering, Kyiv, 200-201.

32. Літинська М.І., Антонюк Р.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2018). Шляхи утилізації арсеновмісних відходів Матеріали IV міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», Шостка, 159-161.

33. Петрус Н.В., Літинська М.І. (2018). Вплив сторонніх іонів на адсорбцію As(V) із водного середовища. Збірник тез доповідей учасників VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 175.

34. Петрус Н.В., Літинська М.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2018). Вплив хлорид-іонів на сорбційне вилучення As(V) з водного середовища. Збірка матеріалів II Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення», Київ, 73-75.

35. Litynska M., Antoniuk R. (2019). Influence of temperature on analytical signal in photometric determination of arsenate-ions. Матеріали докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии», Минск, 169-171.

36. Litynska M. (2019). Problem of arsenic determination in natural water of Ukraine. Book of abstracts of II International (XII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists "Current Chemical Problems", Vinnytsia, 13.

37. Litynska M., Babakov O., Tolstopalova N., Astrelin I. (2019). Ecological Assessment of Different Arsenic Removal Methods in Water Treatment. Збірник наукових статей Сьомої міжнар. наук.-практ. конф. «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2019», Київ, 301-305.

38. Litynska M., Tolstopalova N., Astrelin I. (2019). Water Quality Problems in Carpathian Region. Матеріали Вісімнадцятої міжнародної науково-практичної конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону / Проблеми охорони та раціонального використання», Львів, 198-199.

39. Litynska M., Tarabaka V., Tolstopalova N., Astrelin I. (2019). Adsorption properties of some ferric-based materials in the context of potentiometric titration. Proceedings of the VI International Scientific and Technical Conference "Pure Water. Fundamental, Applied and Industrial Aspects", Kyiv, 43-45.

40. Litynska M., Sanginova O., Tolstopalova N., Obushenko T., Astrelin I. (2019). Water Crisis in Ukraine: the Situation and Possible Solutions. Water and Development Congress and Exhibition. Sustainable Solutions for Emerging Economies, Colombo, Sri Lanka.

41. Litynska M., Gusak A. (2020). Utilization of arsenic- containing wastes of water treatment by usage in concrete constructions. Збірка тез доповідей VIII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 88.

42. Antoniuk R., Litynska M., Tolstopalova N., Astrelin I. (2020). Treatment of natural water and wastewater from arsenic compounds of different genesis using fine dispersed iron-containing adsorbent. Матеріали XXI Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», Київ, 121.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	21
ВСТУП	22
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ВИДАЛЕННЯ АРСЕНОВМІСНИХ РЕЧОВИН З ПРИРОДНИХ ВОД	30
1.1 Характеристика та географічне поширення арсеновмісних речовин, присутніх у природних водах	30
1.2 Методи видалення арсеновмісних речовин з водного середовища	40
1.3 Способи перетворення наявного в природних водах As(III) в As(V).....	47
1.4 Проблема мембранного фоулінгу та можливі способи її вирішення.....	50
Висновки до розділу 1	52
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ	54
2.1 Об'єкти досліджень	54
2.2 Фотометричний метод визначення вмісту арсену у водному середовищі	57
2.3 Фотометричне визначення концентрації $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$	59
2.4 Визначення вмісту As(V) у водному середовищі за допомогою Systea EasyChem.....	60
2.5 Методика окиснення активованого вугілля.....	62
2.5.1 Окиснення активованого вугілля за допомогою гідрогену пероксиду	62
2.5.2 Окиснення активованого вугілля за допомогою перманганату калію	62

2.6 Методика синтезу сорбенту активоване вугілля-оксигідроксид заліза (III)	62
2.7 Синтез залізовмісних порошкових адсорбентів	63
2.8 Синтез суспензійних дрібнодисперсних адсорбентів	63
2.9 Методика проведення сорбційного вилучення арсеновмісних полютантів з модельних розчинів	65
2.10 Методика одержання ізотерм адсорбції сполук арсену для модельних розчинів	66
2.11 Сорбційне видалення гумінових речовин	66
2.12 Фракційний розподіл частинок	67
2.13 Стерео та світлова мікроскопія	67
2.14 Середовищна скануюча електронна мікроскопія (ESEM) та енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX)	69
2.15 Тест капілярного просочування (CST)	70
2.16 Дериватографія	71
2.17 Рентгенівський дифракційний аналіз (XRD)	72
2.18 Визначення ζ -потенціалу	72
РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ СОРБУЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ.....	74
3.1 Залежність розчинності арсенатів заліза та алюмінію від рН	75
3.2 Залежність розчинності арсенатів мангану та кальцію від рН	77
3.3 Узагальнення теоретичного аналізу	79
Висновки до розділу 3	82
РОЗДІЛ 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ СОРБУЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ.....	84
4.1 Видалення сполук арсену з водного середовища оксидами і гідроксидами заліза та алюмінію	84
4.2 Сорбція арсеновмісних речовин на червоному шламі та сорбційних матеріалах на його основі	87

4.3 Видалення сполук As(V) з водного середовища синтезованими оксидами і гідроксидами феруму(III)	91
4.4 Видалення сполук As(III) з водного середовища синтезованими оксидами і гідроксидами феруму(III)	97
4.5 Вплив осаджувача на сорбційну ефективність оксигідроксиду феруму(III)	98
Висновки до розділу 4	101
РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ СТОРОННІХ ІОНІВ НА АДСОРБЦІЮ АРСЕНАТ-ІОНІВ НА ФЕРУМВМІСНИХ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ	103
5.1 Вплив деяких аніонів	105
5.2 Вплив деяких катіонів	108
5.3 Кінетика сорбції арсенат-іонів на ферумвмісних сорбційних матеріалах	112
Висновки до розділу 5	116
РОЗДІЛ 6. СУСПЕНЗІЙНІ ТА ВУГІЛЬНІ ФЕРУМВМІСНІ СОРБЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ	118
6.1 Вугільні адсорбенти	118
6.2 Суспензійні ферумвмісні сорбційні матеріали	122
6.2.1 Морфологія суспензійних сорбентів серії SFN	123
6.2.2 Фракційний розподіл частинок сорбентів серії SFN	126
6.2.3 Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX)	128
6.2.4 Тест капілярного просочування (CST) та дериватографія	130
6.2.5 Рентгенівський дифракційний аналіз (XRD)	133
6.2.7 Адсорбція арсенат-іонів на суспензійних сорбентах серії SFN ...	146
6.2.8 Морфологія суспензійних сорбентів серії SFU	148
6.2.9 Фільтраційні властивості та будова сорбентів серії SFU	149
6.2.10 Адсорбція сполук арсену сорбентами серії SFU	151

6.2.11 Порівняння суспензійних сорбентів серій SFU та SFN щодо гуматів	153
6.2.12 Видалення суспензійних сорбентів на мембрані	155
6.2.13 Перевірка найефективнішого зразка сорбенту на реальних підземних водах	160
6.2.14 Перевірка найефективнішого зразка сорбенту на реальних поверхневих водах.....	160
6.2.15 Принципова схема очищення	162
РОЗДІЛ 7. ЕКОЛОГО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ КОМБІНОВАНОГО МЕТОДУ ОЧИЩЕННЯ	168
7.1 Способи утилізації відпрацьованих адсорбентів	168
7.2 Економічне обґрунтування комбінованого методу очищення від сполук арсену	174
Висновки до розділу 7	178
ВИСНОВКИ.....	180
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	182
ДОДАТКИ.....	192

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ПОР – природні органічні речовини

ФСМ – ферумвмісні сорбційні матеріали

CST – час капілярного просочування

PFA – серія порошкових ферумвмісних сорбційних матеріалів, одержаних методом гетерогенного осадження

PFU – серія порошкових ферумвмісних сорбційних матеріалів, одержаних методом гомогенного осадження

SFN – серія суспензійних ферумвмісних сорбційних матеріалів, одержаних гідротермальним методом

SFU – серія суспензійних ферумвмісних сорбційних матеріалів, одержаних методом гомогенного осадження

ВСТУП

Арсен є одним з полютантів, які часто зустрічаються у природних водах і роблять їх непридатними для споживання без спеціальної обробки.

Арсеновмісні речовини можуть надходити у водойми як в результаті людської діяльності, так і внаслідок природних процесів.

До антропогенних шляхів поступання арсену в природні води та атмосферу відносяться переробка сульфідних та деяких інших руд, використання пестицидів на основі арсену тощо. А до природних шляхів надходження арсененовмісних сполук можна віднести вулканічну активність та вимивання з арсеновмісних мінералів та гірських порід.

Актуальність теми. Арсеновмісні сполуки згубно діють на живі організми внаслідок своєї високої токсичності. Середня напівлетальна доза (LD_{50}) сполук арсену знаходиться в діапазоні 0,014-0,185 г/кг. Але хронічний арсенікоз зазвичай починає розвиватись за доз в тисячі разів менших за напівлетальну, діючих на організм протягом тривалого періоду часу.

Найбільшою загрозою здоров'ю людей є неорганічні арсеновмісні речовини, що надходять у людський організм разом з питною водою.

Довготривале поступання арсеновмісних сполук з питною водою може призвести до ракових захворювань крові, печінки, легень, шкіри та багатьох інших органів. Серед неканцерогенних ефектів можна відмітити генотоксичну дію та імунологічні, неврологічні й ендокринні розлади. Ось чому видалення сполук арсену є дуже важливим у процесі підготовки питної води з природних вод.

Сполуки арсену наявні у водних джерелах багатьох держав (Мексика, Аргентина, Чілі, Монголія, Тайвань, Бангладеш, Індія, Тайланд тощо), де вміст As у воді може сягати сотень та тисяч мкг/дм³, тоді як допустимою є концентрація арсену не більше ніж 10 мкг/дм³. За літературними даними, в 2002 році 137 мільйонів людей у 70 країнах світу зазнали негативного впливу арсеновмісних сполук саме через вживання питної води неналежної якості.

Несприятливою є й ситуація з наявністю арсеновмісних речовин і у природних водах України, особливо в районі Рахів-Тисинського глибинного поперечного розлому, де вміст арсену у артезіанських водах може сягати кількох тисяч мкг/дм^3 , що зумовлено виходом арсеновмісних гірських порід з глибинних шарів. Також арсеновмісні природні води зустрічаються в центральних та східних регіонах України, оскільки часто супроводжують поклади кам'яного вугілля, руд заліза та кольорових металів.

Незважаючи на пильну увагу світової спільноти, в Україні дослідження видалення сполук арсену проводяться в дуже незначній мірі.

Оскільки значна частина наслідків впливу арсену на організм є незворотними, то основною медико-санітарною мірою охорони здоров'я можна назвати запобігання появи домішок сполук арсену в питній воді. З цим наміром Всесвітня організація охорони здоров'я, а потім і регулюючі органи більшості держав знизили гранично допустимий вміст арсену в питній воді в п'ять разів (з 50 до 10 мкг/дм^3). Граничне значення – 10 мкг/дм^3 встановлене і діючими на даний час в Україні вимогами до якості питної води. Отже, існує необхідність у розробці ефективних та безпечних технологій глибокого очищення води від домішок сполук арсену.

Вилучення As можливо здійснювати різними способами, до яких належать осаджувальні (коагуляція, вапняне пом'якшення тощо), іонний обмін, адсорбція, баромембранні процеси (мікрофільтрація, ультрафільтрація, нанофільтрація, зворотній осмос).

Одним з найбільш економічно доцільних та ефективних методів видалення As з води є зворотній осмос, який дозволяє досягнути високих ступенів очищення за відсутності постійних витрат на хімічні реагенти.

Проте не всі форми As однаково добре видаляються цим методом, оскільки за допомогою зворотнього осмосу вода значно ефективніше очищується від сполук As(V), ніж As(III).

В останні роки внаслідок Глобального потепління та нераціонального використання водних ресурсів суттєво зріс вміст природних органічних

речовин у поверхневих природних водах, що часто призводить до неприємного для споживачів кольору водопровідної води та утворення шкідливих, канцерогенних та часто маючих неприємний запах побічних продуктів дезінфекції.

Варто згадати, що сполуки арсену у природних водах існують не тільки у вигляді арсенатів, арсенітів чи метильованих форм, а й здатні утворювати комплекси з гуміновими речовинами.

Отже, наукове обґрунтування та розробка способів, що дозволять високоефективно вилучати з води сполуки As(V) та As(III), в тому числі гумати, є актуальними для умов України.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках НДР 2044п «Високоефективна модифікація поверхні металу екологічно-безпечними сполуками для надання нових функціональних властивостей» та НДР 2204п «Новітні ефективні технології кондиціювання біохімічно оброблених стічних вод для повторного промислового використання». Частина досліджень виконувалась під час стажування на базі Норвезького університету природничих наук (NMBU) в рамках проекту «HumusTek» за замовленням консалтингової компанії COWI.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягала в розробці та науковому обґрунтуванні методу для ефективного видалення сполук арсену різних ступенів окиснення та гуматів з природних вод.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- синтезувати широкий спектр ферумвмісних сорбційних матеріалів (ФСМ), в тому числі за участі активованого вугілля, для вилучення сполук арсену та гуматів;

- дослідити ефективність та селективність вилучення арсеновмісних речовин з модельних водних розчинів різного іонного складу за допомогою синтезованих сорбційних матеріалів;
- встановити закономірності видалення різних сполук арсену з модельних водних розчинів;
- розробити спосіб відокремлення від води відпрацьованих ФСМ;
- провести випробування синтезованих ФСМ на природних арсеновмісних водах та встановити ефективність сорбційного вилучення сполук арсену та гуматів;
- обґрунтувати та розробити раціональний метод видалення сполук арсену різного ступеня окиснення та гуматів з природних вод, довести його економічну доцільність та екологічність.

Об'єкт дослідження – модельні арсеновмісні та гуматовмісні водні розчини різного складу, природні води, адсорбенти різного типу.

Предмет дослідження – процес синтезу ефективних сорбційних матеріалів для вилучення сполук арсену; спосіб відділення відпрацьованих сорбентів на мембрані; створення та застосування нового підходу видалення арсеновмісних речовин та гуматів з природних та стічних вод.

Методи дослідження. В експериментах використано фотоколориметрію, УФ-спектроскопію, мікроскопію, тест капілярного просочування, вимірювання ζ -потенціалу, термогравіметричні та рентгенографічні методи аналізу. Результати вимірювань оброблено статистичними методами із застосуванням програмного забезпечення персональних комп'ютерів.

Наукова новизна одержаних результатів.

Визначено, що використання комбінації «дрібнодисперсний ферум(III) оксигідроксид/мембрана» дозволяє вилучати сполуки арсену з модельних та підземних вод до санітарних вимог за вихідних концентрацій арсену 500-16733 мкг/дм³ та відділяти відпрацьований дрібнодисперсний ферумвмісний сорбент від води і захищає мембрани від засмічування.

Вперше виявлено закономірності впливу іонів (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+}) на сорбційне вилучення сполук арсену ферумвмісними матеріалами. Встановлено що сульфати та гідрокарбонати погіршують видалення арсенат-іонів на 4-25% та 18-47% відповідно для всіх досліджених ферумвмісних сорбційних матеріалів, в той час як хлориди на 2-11% підвищують ступінь вилучення у випадку оксидних та гідроксидних матеріалів.

Вперше встановлено раціональні умови одержання фазових композицій ферумвмісних сорбентів Fe_2O_3 , FeOOH і аморфної гідроксидної фази в залежності від методу синтезу, типу осаджувача та режиму термообробки. Визначено, що використання методу гомогенного осадження з FeCl_3 в якості сировини дозволяє одержати дрібнодисперсний ферум(III) оксигідроксид;

Встановлено раціональні параметри (доза сорбенту, тривалість стадії змішування, розмір пор мембрани) видалення гуматів ферумом(III) оксигідроксидом (FeOOH).

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблено спосіб синтезу дрібнодисперсного оксигідроксиду феруму(III), що є швидшим та економічнішим, ніж вже існуючі за рахунок скорочення стадії термообробки та використання іншої сировини, що підтверджено патентом України на корисну модель.

Запроваджено лабораторні роботи у навчальний процес в рамках дисциплін «Технологія та обладнання підготовки питної та технічної води», «Прецизійні методи аналізу неорганічних речовин», «Теоретичні основи хімії та технології води» та «Технологія та обладнання очищення стічних вод», які підтверджені відповідними актами впровадження.

Запропонована технологія вилучення сполук арсену з водних середовищ, що базується на використанні суспензійного адсорбенту на основі ферум(III) оксигідроксиду, дозволяє очищати арсеновмісні води різного складу та може використовуватись для видалення арсену з вод різного генезису. Ефективність дослідного зразка (суспензійного адсорбенту на основі ферум(III) оксигідроксиду) у очищенні арсеновмісних модельних стічних вод з вихідним

вмістом арсену 500-1000 мкг/дм³ підтверджено відповідним актом випробувань дослідного зразка.

Особистий внесок здобувача полягає у формулюванні мети і визначенні завдань роботи, аналізі наукових та патентно-інформаційних літературних джерел за темою дисертації, проведенні теоретичних та експериментальних досліджень, обробці та узагальненні їхніх результатів, в тому числі при підготовці публікацій відповідно до теми роботи. Обговорення результатів дослідження та формулювання висновків проведено спільно з науковим керівником д.т.н., професором Астреліним І.М. та науковими консультантами к.х.н., доцентом Донцовою Т.А. і к.т.н., доцентом Толстопаловою Н.М. Дослідження зразків ферумімісних сорбційних матеріалів методом рентгенівської дифрактометрії виконано спільно з співробітниками інженерно-фізичного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського. Частина адсорбційних досліджень проведено за участі студентів Тихонюк Ю.О., Петрус Н.В., Антонюка Р.І. та Гусак А.В.

Апробація результатів роботи. Основні результати роботи доповідались та обговорювались на Всеукраїнській студентській науковій конференції з міжнародною участю «Наукова Україна» (м. Дніпропетровськ, Україна, 2015 р.), XVIII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2015 р.), VII Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (м. Дніпропетровськ, Україна, 2015 р.), Другій Всеукраїнській науково-практичній конференції за міжнародною участю «Екологічні проблеми природокористування та охорона навколишнього середовища» (м. Рівне, Україна, 2015 р.), III Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, Україна, 2015 р.), VI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, Україна, 2016 р.), XIX Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2016 р.), IWA Specialist Conference. Advances in

particle science and separation: Meeting tomorrow's challenges (м. Осло, Норвегія, 2016 р.), Науковій конференції молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (м. Київ, Україна, 2016 р.), VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпро, Україна, 2017 р.), 5th International Water Forum «Water Resources and Climate» (м. Мінськ, Республіка Білорусь, 2017 р.), V Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, Україна, 2017 р.), Науковій конференції молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (м. Київ, Україна, 2017 р.), III Ukrainian-Polish scientific conference «Membrane and Sorption Processes and Technologies» (м. Київ, Україна, 2017 р.), VII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, Україна, 2018 р.), Всеукраїнській науково-методичній конференції «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи» (м. Шостка, Україна, 2018 р.), II Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення» (м. Київ, Україна, 2018 р.), II Всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (м. Житомир, Україна, 2018 р.), Международной научно-практической конференции «Вода – важный фактор для устойчивого развития» (м. Душанбе, Таджикистан, 2018 р.), 2nd International conference of innovations in natural science and engineering (м. Київ, Україна, 2018р.), IV міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво» (м. Шостка, Україна, 2018 р.), Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (м. Мінськ, Білорусія, 2019 р.), II International (XII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists «Current Chemical Problems» (м. Вінниця, Україна, 2019 р.), Сьомій міжнародній науково-практичній конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2019» (м. Київ, Україна, 2019 р.), Вісімнадцятій міжнародній науково-практичній конференції «Ресурси природних вод

Карпатського регіону / Проблеми охорони та раціонального використання» (м. Львів, Україна, 2019 р.), VI International Scientific and Technical Conference «Pure Water. Fundamental, Applied and Industrial Aspects» (м. Київ, Україна, 2019 р.), Water and Development Congress and Exhibition. Sustainable Solutions for Emerging Economies (м. Коломбо, Шрі-Ланка, 2019 р.), VIII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, Україна, 2020 р.), XXI Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2020 р.).

Публікації. За темою досліджень опубліковано 42 наукові праці, у тому числі 8 статей у наукових фахових виданнях (з них 4 статті у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до ОЕСР та/або Європейського Союзу, фахових виданнях України категорії «А», або закордонних виданнях, що входять до WoS або Scopus), 2 патента України на корисну модель, 32 тези доповідей в збірниках матеріалів міжнародних та всеукраїнських конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатків. Загальний обсяг 213 сторінок, у тому числі 37 таблиць, 60 ілюстрацій та 12 додатків. Список використаних джерел включає 89 найменувань.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ВИДАЛЕННЯ АРСЕНОВМІСНИХ РЕЧОВИН З ПРИРОДНИХ ВОД

1.1 Характеристика та географічне поширення арсеновмісних речовин, присутніх у природних водах

Арсен – широко поширений в земній корі елемент. Його вміст у середньому становить 2 мг/кг земної кори. У ґрунтах, гірських породах та воді цей елемент зустрічається у ступенях окиснення -3, 0, +3 та +5. Найстійкішими формами арсену в природних водах є As(III) у відновлювальних умовах і As(V) в окиснювальних [1-3, 17].

У водойми арсеновмісні речовини можуть потрапляти як в результаті людської діяльності, так і внаслідок природних процесів.

Схему кругообігу арсену в природі наведено на Рис. 1.1.

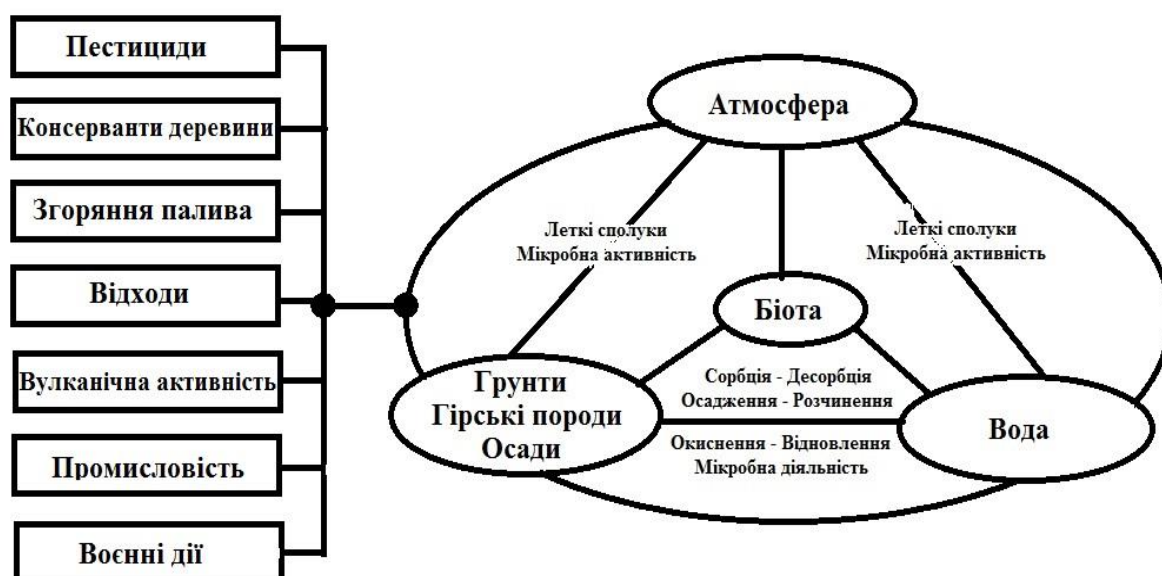


Рис. 1.1 Схема кругообігу арсену в природі.

До антропогенних шляхів потрапляння сполук арсену в поверхневі й підземні води та атмосферу можна віднести виробництво арсеновмісних напівпровідників, використання пестицидів на основі сполук арсену, переробку

сульфідних руд, виробництво арсеновмісних пігментів, барвників тощо [1, 3-5, 18].

До природних шляхів надходження сполук арсену можна віднести лісові пожежі, вулканічну активність і вимивання з арсеновмісних мінералів та гірських порід [1-5, 18].

В артезіанські та ґрунтові води арсеновмісні політанти в основному потрапляють в результаті розчинення арсеновмісних мінералів, до яких відносять арсенопірит (FeAsS), льолінгіт (FeAs_2), домейкіт (Cu_3As), альгодоніт (Cu_6As), рамельсбергіт (NiAs_2), нікелін (NiAs), скутерудит ($((\text{Co},\text{Ni})\text{As}_3)$), сафлорит ($((\text{Co},\text{Fe})\text{As}_2)$), спериліт (PtAs_2), аурипігмент (As_2S_3), реальгар (AsS), арсеноліт (As_4O_6), клаудетит (As_2O_3), скородит ($\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), бедантит ($\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$), міметезит ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$), дюфтит ($\text{CuPb}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$), олівеніт ($\text{Cu}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$), метацейнерит ($\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), еритрин ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), аннабергіт ($\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), аустиніт ($\text{ZnCa}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$), адамін ($\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$), тілазіт ($\text{MgCa}(\text{AsO}_4)(\text{F},\text{OH})$), армангіт ($\text{Mn}_3(\text{AsO}_3)_2$) тощо [4, 6, 19]. Найпоширенішим арсеновмісним мінералом є арсенопірит (FeAsS).

Арсенопірит (FeAsS) є рудою арсену. Родовища цього мінералу відомі у Болівії, Великобританії, Мексиці, Росії, Японії, Швеції, та деяких інших країнах.

Реальгар (AsS) зустрічається в гідротермальних родовищах разом з аурипігментом. Цей мінерал знайдено у Яхімові (Чехія), Карпатах – Бая-Спріє і Секеримбі (Румунія), Алшарі (Республіка Македонія), Пуццолі (Італія), Валлісі (Швейцарія), штатах Юта та Невада, Єллоустонському національному парку (США), Лухумі (Грузія), Гарці (Німеччина) тощо [4, 6].

Аурипігмент (As_2S_3) також є рудою арсену. Великі родовища аурипігменту відомі в Ірані (Курдистан), Хайдаркані (Киргизія) тощо.

Льолінгіт (FeAs_2) зустрічається в гідротермальних і контактово-метасоматичних родовищах. Широко відомі знахідки в Еренсфрідерсдорфі та

Адреасберзі (Німеччина), округ Александер (шт. Північна Кароліна, США), Браш-Крік (шт. Колорадо, США), Фоссамі (Норвегія) тощо.

Скородит ($\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) зустрічається в зонах окиснення родовищ багатих на арсенопірит та навколо гарячих джерел. Цей мінерал часто розвивається по арсенопіриту та льолінгіту як метасоматичне утворення. Відомими є знахідки скородиту у Льоллінгу (Австралія), Крьозі (Франція), Рейнланд-Пфальці, Саксонії, Шнееберзі (Німеччина), Карінтії (Австрія), Лаврі (Греція), Корнуоллі (Великобританія), Бріч-Муллі поблизу Ташкенту (Узбекистан), Забайкаллі (Росія), Антоніа-Перейрі (Бразилія), Цумебі (Намібія) тощо [4, 6].

Адамін ($\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$) зустрічається в зонах окиснення свинцево-цинкових сульфідних родовищ, що містять арсеніди: Ново-Почекуївському (східне Забайкалля), Карамазаре (Таджикістан), Гуліад (північно-західне Прибалхашся), Тсумеб (Оттаві, південно-західна Африка) та ін.

Тілазіт ($\text{MgCa}(\text{AsO}_4)(\text{F}, \text{OH})$) зустрічається в марганцевих рудах в Якобсберзі (Вермланд, Швеція) та Кайлідонгрі (Індія) тощо.

Дюфтит ($\text{CuPb}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$) знайдено в зонах окиснення родовища в Тсумеб (Оттаві, південно-західна Африка) та ін. [4, 6, 19].

Аустиніт ($\text{ZnCa}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$) зустрічається в зоні окиснення родовища Голдхілл (Юта, США) та в низькотемпературному гідротермальному родовищі Ліллі (провінція Сіка-Сіка, Болівія).

Міметезит ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$) зустрічається у зоні окиснення свинцевих руд. Відомими є знахідки цього мінералу в Гессе, Бадені та Саксонії (Німеччина), Пршибрамі (Чехія), Нерчинську (Росія), Пюї-де-Дом (Франція). Крім того цей мінерал також зустрічається в Англії, Швеції, Намібії, США [4, 6].

Еритрин ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) утворюється в зоні окиснення з арсенідів та сульфоарсенідів кобальту. Цей мінерал є пошуковою ознакою кобальтових руд. Зустрічається в таких родовищах як Дашкесанське (Азербайджан), Ак-Джилга (Алайський хребет, Середня Азія) тощо.

Олівеніт ($\text{Cu}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$) зустрічається в копальні «Шьоне Аусзіхт» (Дернбах, Німеччина); Альстон-Мур та Сент-Дей (Великобританія); Нижній Тагіл (Урал, Росія); Циновець та Беловець (Чехія); Хайдаркан (Киргизія); Чукіамата (Чилі); Тінтік (шт. Юта, США); Цумеб (Намібія) тощо.

Нікелін (NiAs) зустрічається у гідротермальних кобальто-нікелево-срібних і урано-бісмутових родовищах разом зі сульфідами й арсенідами кобальту і нікелю та з самородними сріблом і бісмутом. Відомий у родовищах Рудних гір (Німеччина, Чехія) і Кобальт (пров. Онтаріо, Канада), Шладмінг (Штірія, Австрія), Берикуль (Західний Сибір, Росія), Хову-Акси (Тува). Є рудою нікелю [4, 6, 19].

В Україні в багатьох місцях теж знайдено арсеновмісні мінерали. Арсенопірит зустрічається на Закарпатті, у Нагольному кряжі на Донбасі, в Чивчинських горах, на Криворіжжі. Арсенопірит, аурипігмент та реальгар зазвичай зустрічаються в сульфідних рудах таких металів, як мідь, свинець, срібло та золото [6].

В українських Карпатах також знайдено арсеніди (льолінгіт, нікелін тощо), сульфідні мінерали арсену (аурипігмент та реальгар), арсенати (бедантит, скородит тощо) [3].

Арсеновмісні мінерали часто зустрічаються в золотрудних родовищах, наприклад, в Бобриківському (Луганська область). У цьому родовищі знайдені бедантит і скородит, в результаті чого вміст арсену у руді може становити від 0,1 до більше ніж 0,5% [3, 6].

У Клинцівському золотрудному родовищі (Кіровоградщина) арсен знайдено у вигляді льолінгіту та арсенопіриту, а у Юріївському золотрудному родовищі (Середнє Подніпров'я) – арсенопіриту [3, 6].

В Україні найвищі концентрації сполук арсену у природних водах спостерігаються в районі Рахів-Тисинського глибинного поперечного розлому, в результаті виходу арсеновмісних гірських порід з глибинних шарів ближче до поверхні. Підземні води вимивають сполуки арсену з арсеновмісних мінералів та гірських порід. У цій зоні рівень арсену в підземних водах може досягати

40 мг/дм³, що в 4000 разів перевищує максимально допустимий вміст арсену у питній воді [7, 8]. Для артезіанських вод цього регіону також характерний високий вміст арсену, особливо поблизу с. Кваси (Закарпатська область), де є артезіанські свердловини з водами з різними концентраціями арсену та мінералізацією (мінералізація близько 2-5 г/дм³ та 0,7-5,0 мг/дм³ арсену, мінералізація вище 30 г/дм³ і близько 100 мг/дм³ миш'яку тощо) [7, 9].

Деякі арсеновмісні полютанти потрапляють у воду в результаті розчинення мінералів та гірських порід, а інші – шляхом взаємодії з наявними у воді речовинами. На Рис. 1.2 наведено схему однієї з поширених теорій потрапляння арсеновмісних сполук у природні води.



Рис. 1.2 Схема потрапляння арсеновмісних сполук у природні води [1, 3].

Природна концентрація арсену в ґрунті зазвичай становить від 0,1 до 40 мг/кг з середнім вмістом 5-6 мг/кг [3, 5, 6]. Для гідротермальних вод часто є характерною дуже висока концентрація арсену (від 900 до 3560 мкг/дм³) і в результаті потрапляння цих вод у водойми значно підвищується вміст арсеновмісних речовин в природних водах [13].

Основними формами арсену в підземних та поверхневих водах є неорганічні сполуки As(III) і As(V). До неорганічних арсеновмісних речовин, які є стійкими у кисеньвмісних водах відносять арсенатну кислоту та аніони, що утворюються в результаті її дисоціації (H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} та AsO_4^{3-}).

Арсенітна кислота та аніони, що є результатом її дисоціації (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} та AsO_3^{3-}) загалом існують лише за анаеробних умов [13].

Загалом сполуки As(V) характерніші для поверхневих вод, в той час як сполуки As(III) зазвичай зустрічаються у підземних безкисневих водах.

Таким чином pH та окисно-відновний потенціал (Eh) впливають на форму сполук арсену. На Рис. 1.3 наведена Eh-pH діаграма для водних станів арсену в системі As-O₂-H₂O за температури 25°C та тиску 1 бар.

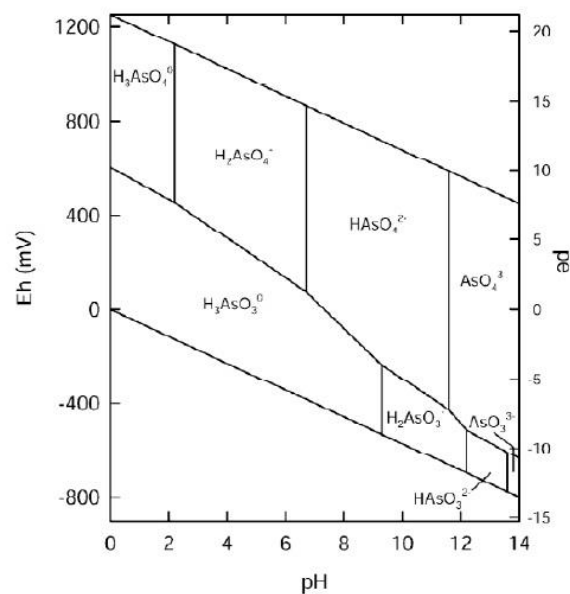
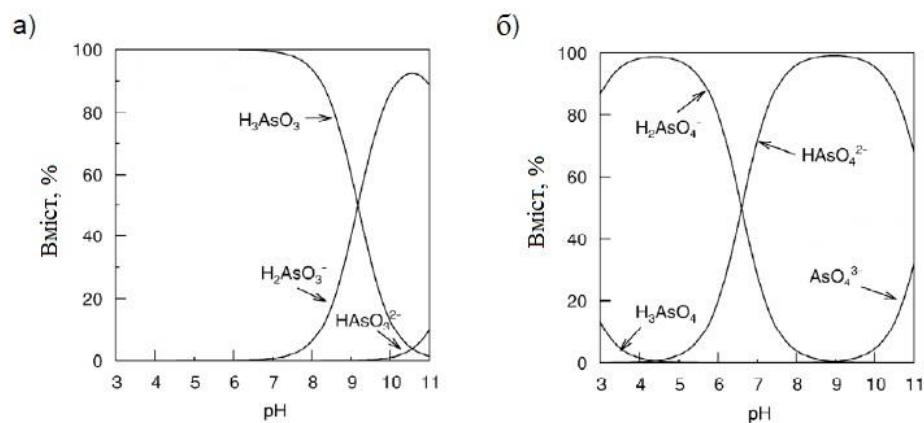


Рис. 1.3 Eh-pH діаграма водних станів арсену в системі As-O₂-H₂O за температури 25°C та тиску 1 бар [1-3].

Залежність відсоткового вмісту форм сполук As(V) і As(III) від pH наведено на Рис. 1.4.



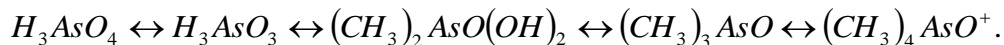
а) арсеніт; б) арсенат.

Рис. 1.4 Розподіл станів у залежності від pH за іонної сили 0,01 М [1, 3].

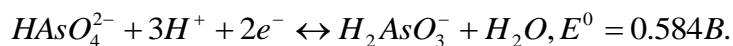
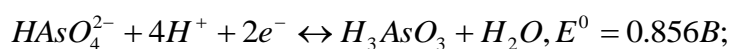
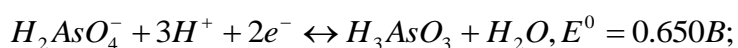
Часто арсен в природних водах присутній у вигляді нерозчинних сполук, в результаті чого в придонних шарах води всміст арсену є вищим.

Токсичність та рухливість арсеновмісних речовин залежить від ступеня окиснення арсену (сполуки As(III) токсичніші, ніж сполуки As(V)), але поведінка цих сполук значною мірою залежить від біологічного стану природних вод.

Окрім геохімічних факторів мікроорганізми також впливають на форму арсену в природних водах, оскільки вони можуть окиснювати As(III) до As(V), відновлювати As(V), здійснювати метилювання неорганічних сполук арсену [3, 6]. Процеси біометилювання відіграють важливу роль в перетворенні неорганічних сполук арсену в органічні. Монометиларсонова кислота ($\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$, ММАК), диметиларсонова кислота ($(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$, ДМАК) та їх аніони є основними арсеноорганічними компонентами природних вод. Згідно [20], утворення органічних арсеновмісних речовин відбувається наступним чином:



В кислих розчинах As(V) перетворюється в As(III) за наступними окисно-відновними реакціями [20, 22]:



А в лужних умовах мають місце наступні реакції [20, 22]:



Основним процесом, що призводить до утворення ММАК та ДМАК, є біометилювання. Цей процес відбувається з використанням біологічного метилюючого агенту. Під час біометилювання неорганічні сполуки арсену перетворюються в органічні за допомогою живих організмів (водоростей, бактерій, грибів тощо). Іншими словами, чим інтенсивнішою є активність

мікроорганізмів, тим вища концентрація арсеноорганічних речовин спостерігається. Ось чому в теплий період року вміст ММАК та ДМАК в водоймах є значно вищим, ніж в холодний період. Також гриби і бактерії можуть відновлювати неорганічні сполуки As(V) до летких метиларсинів. Водяні рослини синтезують комплексні жиророзчинні арсеновмісні сполуки [21, 24]. Згідно [20, 23] арсен може формувати стійкі комплекси з гуміновими речовинами, особливо з фульвокислотами. Цей процес є більш характерним для As(V), ніж для As(III). Цей вид арсеноорганічних речовин є характерним для регіонів з торф'яними болотами та водоймами з великим вмістом гумінових речовин (Нідерланди, Данія).

Характер переважаючих арсеновмісних забрудників відрізняється в залежності від типу вод. Так для прісних поверхневих вод найтипівішими є H_2AsO_4^- and HAsO_4^{2-} , але у випадку високої біологічної активності може відбуватись відновлення As(V) до As(III) і H_3AsO_3 стає основною формою. У результаті мікробіологічної діяльності має місце біометилування з утворенням ММАК та ДМАК. Два останні процеси (біовідновлення As(V) до As(III) і біометилування) є характерними для озер в теплий період року. На Рис. 1.5 наведені структури арсеновмісних сполук, що найчастіше зустрічаються у природних водах.

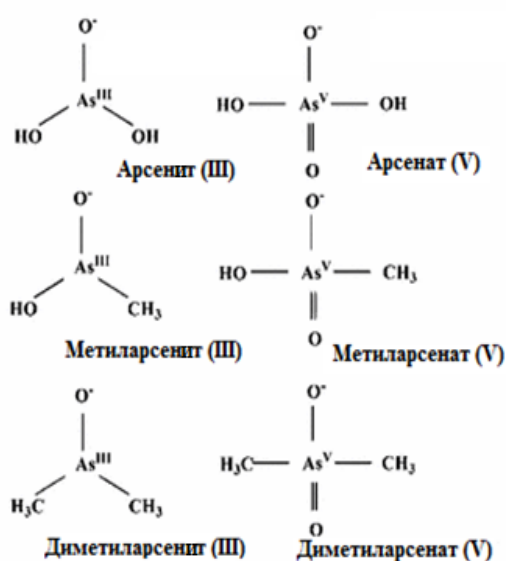


Рис. 1.5 Структури арсеновмісних сполук, що найчастіше зустрічаються у природних водах [3, 18].

Для підземних вод немає типічної форми арсену. Форма арсеновмісних речовин наявних в підземних водах в першу чергу залежить від окисно-відновних умов і pH, але ці показники є дуже варіативними у випадку підземних вод і роблять неможливим узагальнення. Але в окисних умовах переважають сполуки As(V), а у відновних - As(III).

Органічні арсеновмісні сполуки значно частіше знаходять в поверхневих, ніж в підземних водах. У зразках озерних вод метиларсенові сполуки часто становлять більше ніж 59% від загального вмісту арсену [13]. Але концентрація органічних арсеновмісних сполук не є сталою і варіюється в залежності від сезону.

Але не всі наявні у водоймах арсеноорганічні речовини є природного походження, вони можуть бути і антропогенними забрудниками (харчові добавки і медикаменти на основі сполук арсену та їх метаболіти) [10].

У США до 2013 року ряд харчових добавок, таких як карбарсон, роксарсон, нітарсон та пара-арсанілова кислота (Рис. 1.6), широко застосовувались у тваринництві (особливо при вирощуванні бройлерів) з метою пришвидшення росту та запобігання захворювання на гетеракідоз, амебіаз, кокцидоз тощо [10, 24].

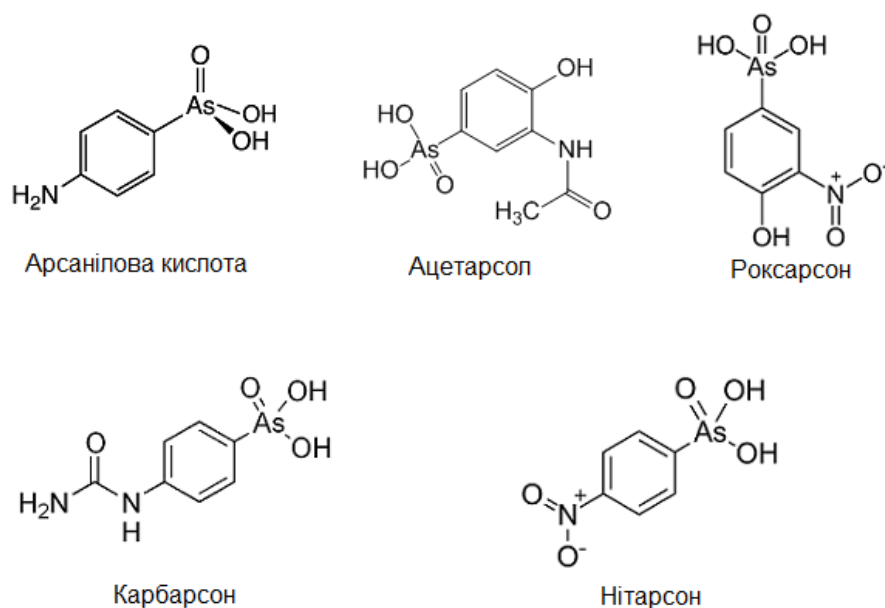


Рис.1.6 Структурні формули арсеновмісних харчових добавок і медикаментів [10].

У державах Південно-Східної Азії та Китаї роксарсон до сих пір часто застосовується у свиноводстві та птахівництві [10, 25]. У медицині все ще використовується такий антибактеріальний засіб як «Ацетарсол», діюча речовина якого також є арсеновмісною сполукою ([3-(ацетиламіно)-4-гідроксифеніл]арсонова кислота) (Рис. 1.6).

Більшість арсеновмісних харчових добавок і медикаментів виділяється разом з продуктами життєдіяльності у практично незміненому стані [10, 26].

Хоча органічні сполуки арсену є менш шкідливими, ніж неорганічні, але внаслідок своєї токсичності вони потребують видалення.

Внаслідок різних геохімічних і біологічних умов, мінерального складу гірських порід, густоти та чисельності населення число постраждалих від токсичної дії сполук арсену значно відрізняється в залежності від країни. На Рис. 1.7 наведений ряд країн, в природних водах яких наявні сполуки арсену природного походження. Також на рисунку наведені максимальні зафіксовані концентрації арсену у воді в (мг/дм³) та число постраждалих від токсичної дії арсену людей для деяких країн [3].



Рис. 1.7 Країни, в природних водах яких наявні сполуки арсену природного походження. Числа під назвою країни – це максимальні зафіксовані концентрації арсену у воді в мг/дм³ (ліве) та число постраждалих від токсичної дії арсену людей (праве) [1-3].

Підвищений вміст арсеновмісних речовин у природних водах є проблемою не лише малорозвинених держав, де водопідготовка часто здійснюється застарілими методами, а й багатьох розвинених, які потребують більш екологічно й економічно ефективних методів очищення води від арсеновмісних речовин. Так серед шести досліджених джерел водопостачання у Римі тільки у чотирьох з них концентрація арсену у воді відповідає нормативу ($5-8 \text{ мкг/дм}^3$), тоді як в інших двох спостерігається перевищення (26 та 31 мкг/дм^3) [3].

Згідно результатів досліджень зразків з різних джерел питного водопостачання [2-3], дана проблема є актуальною й для України, оскільки у 70% проаналізованих зразків природних вод було зафіксовано концентрацію арсену вищу за 10 мкг/дм^3 . У 17 зразках підземних вод вміст арсену знаходився в діапазоні $20-83 \text{ мкг/дм}^3$, у 19 зразках ґрунтових вод концентрація була в межах $20-100 \text{ мкг/дм}^3$ та в 5 зразках поверхневих вод – $10-85 \text{ мкг/дм}^3$ [2-3].

Тому розробка способів видалення арсеновмісних речовин з природних і стічних вод є актуальною проблемою сьогодення як в Україні, так і в світі.

1.2 Методи видалення арсеновмісних речовин з водного середовища

Видалення арсеновмісних речовин можна здійснювати різними способами, до яких належать осаджувальні (коагуляція, реагентне пом'якшення тощо), іонний обмін, адсорбція, баромембранні процеси (мікрофільтрація, ультрафільтрація, нанофільтрація, зворотній осмос) тощо [3].

Коагуляція. Цей метод є одним з найбільш розповсюджених для видалення арсеновмісних речовин з природних та стічних вод. Метод полягає у адсорбції арсеновмісних речовин на пластівцях, що утворюються в результаті коагуляції. Застосування алюмінієвих коагулянтів демонструє суттєвий ефект лише у випадку додавання окисника (наприклад, хлору), який перетворює наявний у воді As(III) у As(V) , та pH 7 і нижче [3, 28-31]. Тоді як у випадку використання солей Fe(III) у якості коагулянтів, дозування додаткового окисника не є потрібним, оскільки Fe(III) сам виступає окисником для

As(III) [3]. За даними [27, 32-33], використання як коагулянтів феруму (III) хлориду та поліферум сульфату дозволяє практично повністю видалити арсеновмісні речовини з води. Використання феруму (III) сульфату теж дає високі результати [29]. Найкраще видалення сполук арсену ферумвмісними коагулянтами спостерігається за рН менше за 8,5 [3].

Сумісне використання ферум (II) сульфату та кальцію карбонату теж дозволяє видаляти сполуки арсену, причому застосування CaCO_3 в якості підлугувувала показує кращий вплив на вилучення арсеновмісних поллютантів, ніж додавання Ca(OH)_2 [34]. Але у випадку використання FeSO_4 , необхідним є високий вміст розчиненого кисню для переведення феруму у тривалентний стан, що у багатьох випадках свідчить про необхідність додаткової аерації.

Високу ефективність у видаленні арсенітів з водного середовища продемонстрували коагулянти на основі сполук титану, дозволяючи за дози коагулянту 10 мг $\text{Ti}/\text{дм}^3$ та за рН середовища 7,0-8,0 видалити близько 90% наявних у розчині арсенітів [35].

До основних недоліків коагуляційного очищення можна віднести необхідність постійного дозування хімічних реагентів та проблему утилізації утворених шламів.

Реагентне пом'якшення. Як відомо, реагентне пом'якшення частково очищує воду від компонентів, що спричиняють твердість води, переводячи їх у нерозчинний стан, але арсеновмісні речовини теж можуть бути видалені цим способом. Для ефективнішого видалення сполук арсену необхідним є дозування окисника [29-31]. За даними [3, 30], за рН 10,8 і вище може бути досягнуто 95% видалення арсену з води, тоді як за рН 8,5 видаляється тільки 30% арсену. Цей спосіб очищення доцільно використовувати лише у випадку необхідності пом'якшення води. Основні недоліки ті ж, що й для очищення методом коагуляції.

Адсорбція. Для адсорбційного видалення арсеновмісних речовин можна використовувати різноманітні адсорбенти. Ефективність адсорбції сильно залежить від типу адсорбенту та забрудника, рН води, температури тощо.

Активоване вугілля є одним з найбільш використовуваних адсорбентів для видалення арсеновмісних речовин з води [29, 37, 38, 58]. Але при використанні активованого вугілля може відбуватись змивання з його поверхні органічних функціональних груп, що підвищує вміст органіки у воді, а це є небажаним через можливість утворення на стадії дезинфекції побічних продуктів. За даними [38], активоване вугілля, в структуру якого введений ферум оксид показує значно кращі результати ніж не модифіковане вугілля.

За даними [3, 37], пудра активованого вугілля, за умови її модифікації хлоридом цетилпіридину, дозволяє успішно видаляти арсенат-іони з води. У цьому випадку максимальна сорбована кількість арсенату становить 0,087 ммоль/г. Але хлорид цетилпіридину є токсичною органічною сполукою і тому відходи синтезу такого сорбенту потребують старанного очищення, оскільки можуть нанести суттєву шкоду водним організмам.

Оксиди і гідроксиди феруму є іншими поширеними сорбентами для очищення природних вод від арсеновмісних полютантів. Ці сполуки демонструють високі результати та не вимагають дозування додаткових окисників [3, 38]. Але гранульовані залізовмісні сорбенти не дають змогу повністю використати весь адсорбційний матеріал внаслідок блокування поверхні реакції поганорозчинними арсенатами заліза.

За даними [29], високу ефективність як сорбенту для видалення сполук As(V) з водного середовища показують наночастинки маггеміту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), максимальна адсорбція на яких досягає 50 мг/г. У випадку використання нанорозмірних адсорбентів постає проблема їх повного вилучення з води, оскільки потрапляння в організм разом з питною водою твердих наночастинок може призвести до численних проблем зі здоров'ям.

До перспективних сорбентів водоочищення можна віднести аніоніт Dowex SBR-P, в матрицю якого введені оксиди стануму (IV) та феруму (III) [2, 3]. Цей матеріал показує краще поглинання сполук арсену, ніж зразки промислових сорбентів для видалення арсену. За допомогою допування оксидами сорбент одночасно працює як аніоніт, сорбент та окиснювальний

агент. Але під час адсорбції може відбуватись потрапляння сполук стануму, які є токсичними, у очищувану воду. Також згідно [63] іонообмінні смоли Dowex, модифіковані гідроксидами IV групи, мають високу адсорбційну ємність по арсенат-іонах (63-82 мг/г), але висока вартість вихідних матеріалів значно підвищує собівартість адсорбенту.

Необхідно згадати такі нові сорбенти для видалення арсеновмісних речовин в процесах водоочищення як ферум оксид, модифікований Ce(IV) каоліново-гуміновий комплекс, активований та модифікований червоний шлам, ферум-мангановий оксид, пористу гуму з оксидом цирконію тощо, але ці сорбенти ще не достатньо досліджені [29, 37].

Для сорбції арсеновмісних речовин з природних вод також можна застосовувати різноманітні матеріали рослинного походження, цеоліти, активні оксиди алюмінію тощо, але всі ці сорбенти зазвичай потребують додаткового дозування окисників для перетворення As(III) у As(V) [3, 37].

Зараз найбільш популярними є дослідження наступних сорбентів: гідроксиди, оксигідроксиди та оксиди феруму (III), магнетит, оксиди алюмінію, сорбенти на основі хітозану, CuO , металічне залізо, сполуки цирконію, цеоліти, TiO_2 , Mn_3O_4 , активоване вугілля, різноманітні відходи та побічні продукти [39-46].

Ці сорбенти використовуються не тільки як окремі речовини, але й у вигляді нових комбінованих сорбентів, наприклад: TiO_2 на хітозановій основі, модифікований магнетитом природний цеоліт (клиноптинолітового типу), Fe-серіцитовий порошковий композит, модифікований біс(3-триетоксисилілпропіл)тетрасульфідом пористий оксид силіцію, доповані ферумом багат шарові карбонові нанотрубки, гідрогелево-вугільний композит, модифіковані цирконієм волокна активованого вугілля, цирконій оксид на алгінатній підложці, хітозанова основа з подвійним Fe-Mn оксидом, композити хітозан/ Cu(OH)_2 та хітозан/ CuO , нанокомпозити галлосит/ CeO_2 , наносорбенти $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, цеолітно-графенові композити тощо [47-62].

Часто нові ефективні адсорбенти є високовартісними внаслідок складного процесу синтезу, або недешевих витратних матеріалів, або багатокomпонентності (нанодисперсне металічне залізо, різноманітні доповані карбонові нанотрубки, цирконій-, церій- та ітрійвмісні сорбенти тощо); можуть забруднювати воду важкими металами або іншими токсичними компонентами, які входять до складу сорбентів (манган- та станумвмісні адсорбенти тощо); можуть гідролізувати та забруднювати воду органічними речовинами (сорбенти на основі хітозану та альгінатів); можуть важко відділятися від води (різноманітні нанодисперсні сорбенти).

Недоліки методу: необхідність регенерації адсорбентів і проблема утилізації промивних вод та регенераційних відходів.

Іонний обмін. У природних водах п'ятивалентний арсен часто присутній у формі аніонів, що робить можливим його видалення з води за допомогою аніонітів, але очищення вод від As(III) методом іонного обміну зазвичай не є можливим, оскільки форми арсеновмісних полютантів сильно залежать від рН, то й ефективність іонного обміну в даному випадку теж суттєво залежить від рН [3].

Необхідність регенерації іонітів та проблема утилізації промивних вод і регенераційних розчинів значно звужують область використання методу [29].

Баромембранні процеси. Використання мембранних методів для видалення арсеновмісних речовин з водного середовища є економічно вигіднішим, ніж реагентні способи очищення, але у випадку високої концентрації сполук As(III) у воді ефективність значно знижується, оскільки за допомогою баромембранних методів вода суттєво краще очищується від сполук As(V), ніж від As(III) [37, 69-70]. У випадку відсутності As(III) у воді, що поступає на обробку, зворотний осмос дозволяє досягнути високих ступенів очищення за відсутності постійних витрат на хімічні реагенти [3].

За даними [36], використання нанофільтраційної установки, працюючої під тиском 7 бар, дозволяє вилучити 95% As(V), а за даними [3, 38], у залежності від типу мембрани і робочого тиску можливим є вилучення від 70

до 99% As(V) з природних вод, тоді як у випадку As(III) ефективність очищення є значно меншою.

Одним з малопоширених мембранних методів видалення арсену з водних розчинів є електроультрафільтрація. Пропускання струму через мембрану суттєво покращує ефективність очищення, але в даному випадку є необхідним коригування рН, оскільки арсенат-іони та гумінові речовини видаляються за рН 6, а сполуки As(III) – за рН 10, що робить необхідним додавання підлугуючих реагентів [3, 39].

До інших недоліків зворотнього осмосу відносять низьку буферну ємність і корозійність води після очищення, що є наслідком високої чистоти обробленої води. Іншим значним недоліком зворотноосмотичного очищення є високий вихід концентрату.

Комбіновані методи. На сьогодні все більш популярними стають комбіновані способи очищення, або, як їх ще називають, «гібридні». Ці підходи дозволяють поєднати переваги окремих методів очищення поряд зі взаємним зменшенням недоліків різних способів [3].

До комбінованих способів очищення природних вод від арсеновмісних речовин слід віднести поєднання коагуляції й ультрафільтрації або мікрофільтрації, яке за даними [3, 29], за умови використання дози коагулянта FeCl_3 10 мг/дм³ знижує загальний вміст арсену у воді з 30-40 мкг/дм³ до менше ніж 0,5 мкг/дм³. Так як робочий тиск мікрофільтраційних мембран є значно нижчим, ніж у зворотноосмотичних, то їх використання є економічно вигіднішим у випадку очищення вод від сполук арсену. У той же час такий комбінований метод є суттєво менш матеріаломістким, ніж звичайна коагуляція [3]. Значною перевагою є те, що шлам, утворений в результаті коагуляційно-мікрофільтраційного очищення, має більшу густину, ніж після коагуляції, а його об'єм відповідно є меншим. Це частково вирішує проблему утилізації шламу, утворених у результаті очищення природних вод [3]. Основним недоліком є те, що аморфні свіжоосаджені гідроксиди провокують мембранний фоулінг, що скорочує термін роботи мембрани. Але не зважаючи

на всі переваги цей спосіб очищення досі не є широко розповсюдженим та потребує додаткових досліджень.

Перспективними у контексті видалення арсеновмісних речовин з водного середовища виглядають й такі поєднання як адсорбція/мембранна фільтрація, дозування окисників/мембранна фільтрація, але інформація щодо здійснення систематичних досліджень в даній сфері на території України на даний час відсутня.

Інші методи. Для видалення арсеновмісних речовин крім хімічних і фізико-хімічних способів можна використовувати і біологічні методи очищення. Такі рослини як *Pteris vittata* і *Pteris cretica* можуть зменшувати вміст арсену у воді з 200 до 2,8 мкг/дм³ та з 20 до 0,4 мкг/дм³ за 24 години [3, 31]. Згідно [64], *Pteris vittata* може акумулювати до 23 г As/кг біомаси. Водяний гіацинт та деякі водорості теж демонструють високі показники сорбування арсену, але теплолюбність описаних видів (у природі ці рослини зустрічаються лише в тропічних та екваторіальному поясах) робить неможливим їх використання в умовах України. Також при біологічному видаленні As з'являється проблема утилізації біомаси з високим вмістом арсену.

Також існує можливість фотохімічного очищення води від сполук арсену, наприклад, за реакціями Фентона [31]. За рахунок дозування сполук Fe(III) арсен змінює свій ступінь окиснення з +3 до +5, а також сорбується на утворених пластівцях гідроксиду заліза [3]. Але в методі Фентона використовується пероксид водню, який є дорогим. Також існує проблема утилізації утвореного осаду.

Іншим можливим фотокаталітичним способом перетворення As(III) та As(V) в елементний As є використання такого гетерогенного каталізатора як TiO₂ [31]. Основними недоліками всіх фотохімічних методів вилучення арсену з водного середовища є суворі вимоги до каламутності води (високий вміст завислих частинок перешкоджає проходженню світлових променів) та заважаючий вплив іонів металів зі змінною валентністю у воді (можуть замість арсену вступати в окисно-відновні реакції) [3].

Ще одним можливим методом видалення арсеновмісних речовин з водного середовища є електрокоагуляція [3, 65-68]. За даними [3, 65], за рН 8,30 електрокоагуляційна установка з залізними електродами видаляє більше ніж 99% всього арсену, але за нижчих рН очищення здійснюється суттєво гірше, а за рН 2,86 й зовсім не відбувається. При електрокоагуляції за рахунок перебігу окисно-відновних реакцій має місце видалення як сполук As(V), так і As(III) [3]. В електрокоагуляційних установках можливими є різні конструкції анодів (залізні кульки та залізні пластини). Згідно [66], використання пластинчатого аноду за однакових експлуатаційних параметрів є більш ніж в три рази дешевшим, ніж використання кулькового аноду. До основних недоліків електрокоагуляції можна віднести чутливість процесу вилучення арсеновмісних полютантів до рН води, можливість вторинного забруднення води сполуками феруму, енергоємність.

Тому для подальших досліджень обрано метод сорбція/мембранна фільтрація як найбільш перспективний.

1.3 Способи перетворення наявного в природних водах As(III) в As(V)

Зазвичай у природних водах арсен зустрічається у вигляді сполук As(III) та As(V), при чому сполуки As(III) є токсичнішими ніж As(V) і гірше видаляються багатьма способами очищення, що робить необхідним перетворення As(III) в As(V) в процесі деарсенізації [3].

Можливим є використання різноманітних окисників таких як діоксид хлору, хлор, гіпохлорити, перманганат калію, монохлорамін, сполуки Fe(III), озон тощо.

За даними [3, 71], ефективність окиснення сполук As(III) значною мірою залежить від виду і кількості окисника, рН, тривалості процесу та вихідної концентрації As(III). У цьому випадку перевірка ефективності хлору діоксиду, натрію гіпохлориту, калію перманганату і монохлораміну як окисників As(III) здійснювалась з використанням модельних розчинів з різним вмістом арсену

(50 та 300 мкг/дм³), різними рН (5,7; 6; 7 та 8) і різної кількості окисників (стехіометрична та трикратний надлишок) [3, 71].

Необхідна стехіометрична кількість окисника визначалась за наступними реакціями [3, 71]:

для гіпохлориту натрію:



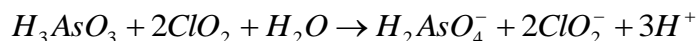
Стехіометричне співвідношення 0,95 мг Cl₂ на 1 мг As(III).

Для перманганату калію:

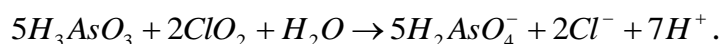


Стехіометричне співвідношення 1,06 мг MnO₄⁻ на 1 мг As(III).

Для діоксиду хлору:

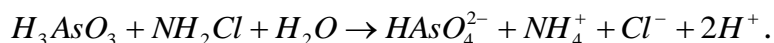


або



Стехіометричне співвідношення відповідно становить 1,80 та 0,36 мг ClO₂ на 1 мг As(III).

Для монохлораміну:



Стехіометричне співвідношення 0,69 мг NH₂Cl на 1 мг As(III).

За даними [71], найкращі результати показали гіпохлорит натрію і перманганат калію, в той час як діоксид хлору і монохлорамін для суттєвого перетворення арсеніту потребують аж кілька годин.

Згідно [71] за рН 5,7-8,0 для окиснення As(III) доцільно використовувати надлишкову кількість окисника у випадку натрію гіпохлориту, а для калію перманганату достатньо і стехіометричної кількості. Але, згідно чинного законодавства України калій перманганат причислено до прекурсорів та заборонено вільно розповсюджувати, що робить використання натрію гіпохлориту перспективнішим у контексті окиснення As(III) у процесах водопідготовки [3].

Згідно [3, 27] як хлор, так і озон ефективно перетворюють As(III) у As(V), але застосування цих окисників має ряд недоліків. Зокрема системи дозування є більшими і суттєво складнішими, ніж у випадку використання розчинів окисників.

При застосуванні озонування перед стадією нанофільтрації через наявність у поверхневих водах природних органічних речовин (гумінові та фульвокислоти тощо), відбувається утворення органічних сполук з малою молярною масою, які проникають крізь мембрану. У подальшому на стадії хлорування внаслідок реакцій з цими органічними компонентами можливим стає утворення шкідливих побічних продуктів [3].

Також залишкові озон та хлор можуть пошкоджувати нанофільтраційну або зворотноосмотичну мембрану, що значно зменшить її термін експлуатації. Тому використання цих окисників є небажаним.

У випадку додавання сполук тривалентного феруму вони одночасно працюють і як окисники, і як адсорбенти, але є можливим підвищення концентрації феруму у воді після обробки [3].

Також у якості окисників можливим є використання сполук мангану, наприклад піролюзиту. Після фільтрування крізь шар піролюзиту рекомендується здійснювати осадження вапняним молоком в присутності фосфат-іонів. Для піролюзиту є характерними не тільки окисні властивості, а і сорбційні, хоча його сорбційна ємність є незначною. Крім цього у результаті окисно-відновних процесів у воду поступають іони мангану, що є суттєвим недоліком [3]. Згідно [8], ГДК мангану у питній воді є значно нижчою, ніж ГДК заліза, тому доцільнішим є використання залізовмісних, а не маганвмісних сорбентів.

Залізовмісні коагулянти або сорбенти можна поєднати з мікрофільтраційними або ультрафільтраційними мембранами, тоді як дозування хлорвмісних сполук, озону та інших розчинних окисників доцільно поєднувати з нанофільтраційними або зворотноосмотичними мембранами, які

є значно дорожчими, потребують більших енергетичних затрат, більш вибагливі до якості води та роблять необхідною ремінералізацію води.

Отже, для перетворення As(III) у As(V) у процесах водопідготовки найдоцільнішим є застосування сполук тривалентного заліза.

Використання цих сполук у подальшому може стати важливою частиною комбінованих способів видалення арсеновмісних речовин з водного середовища, але, на жаль, в даний час на території України такі дослідження не проводяться.

1.4 Проблема мембранного фоулінгу та можливі способи її вирішення

Використання комбінованих коагуляційно/мембраних та сорбційно/мембраних методів є перспективним методом очищення, але його використання стикається з проблемою мембранного фоулінгу. Органічні речовини, які часто наявні у великій кількості в природних водах, дуже часто спричиняють фоулінг мембран низького тиску. Молекули цих природних органічних речовин (ПОР) можуть коагулювати до форми гелю на поверхні мембрани або адсорбуватись всередині її пор [73, 77]. На Рис. 1.8 схематично зображені механізми фоулінгу.

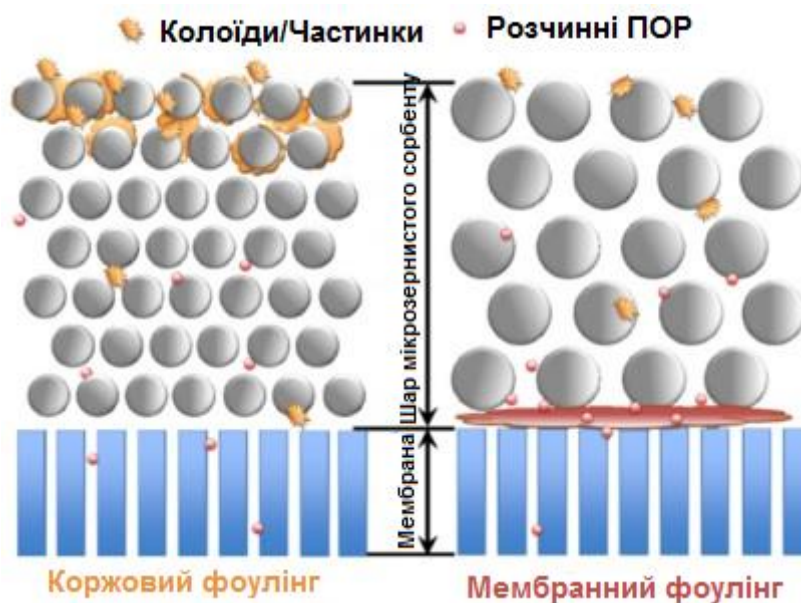


Рис. 1.8 Схематичне зображення механізмів фоулінгу [51].

Фоулінг коржового типу (ліва частина Рис. 1.8) переважає за умови малих частинок адсорбенту, великих фоулантів та крупних пор в мембрані; мембранний фоулінг (права частина Рис. 1.8) переважає у випадку великих частинок адсорбенту, малих розмірів фоулантів та пор [72].

Мембрана не може бути повністю очищена від спричиненого ПАР фоулінгу лише за допомогою таких суто фізичних методів, як зворотна промивка та очищення повітрям. Комплексний хімічний процес очищення або стадія попереднього вилучення органічних речовин є необхідними заходами для довготривалого стабільного використання мембрани [73-79].

Дрібнодисперсні адсорбенти [74] та вібраційна установка [75] є новими способами запобігання фоулінгу. Термічно оброблені частинки оксиду заліза (heated iron oxide particles, HIOP) та термічно оброблені частинки оксиду алюмінію (heated aluminium oxide particles, HAOP) демонструють високу ефективність у видаленні гумінових речовин та запобіганню фоулінгу. HIOP синтезується в результаті термічної обробки (в закритій ємності за 110°C протягом 24 годин) осажденного гідроксиду заліза (за рН 7 за допомогою розчину NaOH з 3М розчину FeCl₃) [76]. Але цей метод синтезу є дорогим, тривалим та енергоємним, тобто не вигідним.

Хоча HIOP є перспективним в плані застосування в комбінованому сорбційно/мембранному методі очищення від арсеновмісних речовин, так як захищає мембрану, попереджуючи фоулінг, та складаючись з оксиду заліза (III) теоретично може видаляти арсеновмісні речовини. Але висока вартість синтезу HIOP викликає необхідність розробки інших дрібнодисперсних залізовмісних адсорбентів, які при значно меншій вартості могли б виконувати ці функції.

Висновки до розділу 1

На підставі проведеного огляду літературних наукових джерел можна зробити наступні висновки і окреслити (обґрунтувати) напрямки дослідження в представленій роботі:

- у сучасній науковій літературі найбільш широко представлено результати досліджень процесу видалення арсену з водного середовища за допомогою сорбентів (адсорбція на активованому вугіллі, оксидах та гідроксидах заліза, активному оксиді алюмінію, цеолітах, активованому червоному шламі, допованих іонообмінних смолах, різноманітних природних матеріалах тощо), але майже зовсім не досліджений такий напрямок як комбіновані методи вилучення арсеновмісних поліутантів з водних середовищ;
- в науковій літературі наявні дослідження ефективності мембранних методів у контексті видалення арсеновмісних речовин з природних вод та сорбційні дослідження, але відсутня інформація щодо можливості поєднання мембранних методів з дозуванням окисника для видалення арсеновмісних речовин;
- механізми потрапляння сполук арсену з гірських порід у природні води достеменно не встановлені та потребують додаткових досліджень;
- в науковій літературі повністю відсутні дослідження щодо видалення арсеновмісних речовин з використанням дрібнодисперсних сорбентів та одночасно із захистом мембрани від фоулінгу.

Отже, видалення як As(V), так і As(III) з природних вод за допомогою комбінованих методів потребує більш поглибленого вивчення для створення наукових засад ефективної системи деарсенізації води.

Результати досліджень даного розділу приведено в наступних публікаціях:

1. **Літинська М.І.**, Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2016). Забруднення природних вод арсеновмісними сполуками: Причини та можливі способи вирішення проблеми. Вода та водоочисні технології. Науково-технічні вісті, 1(18), 13-22.

2. **Litynska M.**, Tolstopalova N., Astrelin I. (2017). Ways of Arsenic Compounds Getting into Natural Waters. Modern Environmental Science and Engineering, 3(1), 50-60.

3. **Літинська М.І.** (2015). Проблема очищення природних вод від сполук арсену. Збірник матеріалів Всеукраїнської студентської наукової конференції з міжнародною участю «Наукова Україна», Дніпропетровськ, 720-722.

4. **Літинська М.І.** (2015). Проблема видалення сполук арсену з природних вод. Збірка тез доповідей XVIII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», Київ, 110.

5. **Літинська М.І.**, Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. (2015). Сорбенти для видалення сполук арсену з природних вод. Збірник матеріалів VII Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження», Дніпропетровськ, 148.

6. **Літинська М.І.**, Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. (2015). Арсеновмісні мінерали як джерело сполук арсену в природних водах. Збірка матеріалів Другої Всеукраїнської науково-практичної конференції за міжнародною участю «Екологічні проблеми природокористування та охорона навколишнього середовища», Рівне, 113-114.

7. **Litynska M.**, Astrelin I., Tolstopalova N. (2015). Ways of Arsenic Compounds Getting into Natural Waters. Збірка матеріалів III Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», Київ, 27-29.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Об'єкти досліджень

У процесі дослідження використовувалися наступні об'єкти: шестиводний хлорид заліза (III); оксид заліза (III); оксид алюмінію; гідроксид алюмінію; червоний шлам; активоване вугілля різних марок (БАУ, Filtrasorb F300, Filtrasorb F400, КАУ); натрій гідроарсенат; натрій арсеніт; амоній молібдат; кислота сульфатна; кислота аскорбінова; трилон Б; хлоридна кислота; натрій гідроксид; карбамід; дистильована вода; водопровідна вода.

Ферум (III) хлорид гексагідрат (ГОСТ 4147-74) – сильно гігроскопічні жовто-коричневі кристали, добре розчиняються у воді (при 20 °С в 100 см³ води розчиняється 91,9 г безводної солі). Температура плавлення – 309 °С [80].

Натрій гідроарсенат (ТУ 6-09-2381) – кисла сіль натрію і арсенатної кислоти з формулою Na_2HAsO_4 , що являє собою добре розчинні у воді та слабо розчинні в етанолі безбарвні кристали. Кристалогідрат $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ плавиться у власній кристалізаційній воді при 57 °С і утворює прозорі кристали моноклінної сингонії. Температура плавлення – 127°С [80].

Натрій арсеніт - сіль натрію і арсенітної кислоти з формулою NaAsO_2 , що являє собою добре розчинні у воді сіруваті кристали, які легко руйнуються під впливом вуглекислоти та кисню повітря.

Амоній парамолібдат тетрагідрат (ГОСТ 3765-77) – неорганічна речовина з формулою $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, що являє собою безбарвні кристали моноклінної сингонії, які не розчиняються в етанолі та ацетоні, а у водних розчинах піддаються повному гідролізу. При нагріванні розкладається.

Ферум (III) оксид – речовина бурого кольору, нерозчинна у воді, проявляє слабкі амфотерні властивості. Температура плавлення – 1565 °С [80].

Алюміній оксид – неорганічна сполука, яка являє собою білі кристали, хімічно дуже стійкі. Не розчиняється у воді та не реагує з нею. Температура плавлення – 2050 °С [80].

Алюміній гідроксид – безбарвна порошкоподібна речовина, що практично не розчиняється у воді. Проявляє амфотерні властивості. Ті незначні кількості $\text{Al}(\text{OH})_3$, що розчиняються у воді, дисоціюють і за основним, і за кислотним типом.

Червоний шлам – тверда або пастоподібна суміш відходів процесу Байера – технології виділення та очищення оксиду алюмінію з бокситів. До складу червоного шламу входять оксиди заліза, титану, кремнію, вода з сильно лужним середовищем (рН 11-13).

Кислота сульфатна (ГОСТ 4204-77) – безбарвна масляниста, дуже в'язка і гігроскопічна речовина, одна з найсильніших неорганічних кислот. Азеотропна суміш – 98,3% H_2SO_4 . Сульфатна кислота розчиняється у воді дуже добре (змішується з водою в необмежених кількостях). Температура кипіння – 330 °С [80].

Кислота аскорбінова (ТУ 64-5-96) – органічна сполука, що являє собою білий кристалічний порошок, легкорозчинна у воді, розчиняється в спирті. Хімічна формула – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

Трилон Б – динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти з формулою $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$. Представляє собою білий кристалічний порошок добре розчинний у воді і лугах, дуже малорозчинний в спирті; розчинність у воді за температури 20 °С становить 100 г/дм³, за температури 80 °С – 230 г/дм³.

Активоване вугілля – пористий гідрофобний вуглецевий матеріал з високими адсорбційними властивостями. В Таблиці 2.1 наведено коротку характеристику кожної марки вугілля, що використовувалися в роботі.

Хлоридна кислота (ГОСТ 3118-77) – сильна кислота, активно розчиняє більшість металів, взаємодіє з оксидами тощо. В концентрованому вигляді (37% HCl) має різкий запах і «димить» на повітрі. Азеотропна суміш містить 20,2% HCl ($t_{\text{кип}}=109,7^\circ\text{C}$) [80].

Характеристика різних марок активованого вугілля

Марка	Характеристика								
	Адсорбційна активність по йоду, мг/г	Ефективний розмір гранул, мм	Насипна густина, г/дм ³	Фракційний склад, %			Масова частка вологи, %	ГОСТ	Тип вугілля
				>3,6 мм	3,6-1,0 мм	<1,0 мм			
БАУ/А	600	0,5-5,0	240	2,5	95,5	2	10	ГОСТ 6217-74	Деревне вугілля (береза)
БАУ	600	0,5-5,0	240	2,5	95,5	2	10	ГОСТ 6217-52	Деревне вугілля (береза)
Filtra-sorb F300	950	0,8-1,0	460	-	15	85	2	ISO 9002	На основі кам'яного вугля, гранульований, агломерований
Filtra-sorb F400	1050	0,6-0,7	425	-	5	95	2	ISO 9002	На основі кам'яного вугля, гранульований, агломерований
КАУ	>900	2,36-4,75	450	60	40	-	<10	ТУ 2162-001-5689152 5-2005	Кісточкове вугілля

$C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$, 5-гідрокси-3-[[2-[гідрокси(оксидо)арсорил]феніл]гідразиніліден]-4-оксонафтален-2,7-дисульфонат, при розчиненні у воді надає їй рожево-помаранчевого кольору.

Карбамід $CO(NH_2)_2$, діамід вуглецевої кислоти, має вигляд білих кристалів. Температура плавлення 132,7 °С. При нагріванні вище температури плавлення розпадається на аміак і біурет. Гідролізується при нагріванні у водних розчинах кислот і лугів. Молярна маса 60,06 г/моль. Густина 1,32 г/см³. Розчинність (у воді) 1000 г/дм³ (20 °С).

Дистильована вода — вода, яка практично повністю очищена від розчинених у ній мінеральних солей, органічних та інших домішок, але може містити невелику кількість летких сполук. Питома електропровідність такої

води, як правило, менше 5 мкСм/см. Згідно ГОСТ 6709-72 «Вода дистильована» вона має відповідати вимогам, наведеним в Таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Показники якості дистильованої води

Показники якості води	Значення показників
Сухий залишок після прожарювання, мг/ дм ³	Не більше 1
Хлориди, мг/ дм ³	Не більше 0,02
Сульфати, мг/ дм ³	Не більше 0,5
Нітрати, мг/ дм ³	Не більше 0,2
Окисність, мг/ дм ³	0,08
pH	5,4-6,6

2.2 Фотометричний метод визначення вмісту арсену у водному середовищі

Дана методика визначення розроблена згідно ГОСТ 4152-89: Вода питна. Метод визначення масової концентрації арсену [81].

Апаратура, матеріали, реактиви: спектрофотометр; ваги лабораторні; колби мірні; піпетки мірні; циліндри мірні; пробки гумові; стакани хімічні; баня водяна; двозаміщений арсенат натрію; йод або фіксанал розчину йоду; амоній молібдат; кислота сульфатна по ГОСТ 4204 (густина 1,84 г/см³); кислота аскорбінова за ТУ 64-5-96; калій йодид по ГОСТ 4232; вода дистильована згідно ГОСТ 6709-72.

Підготовка до аналізу:

1). Приготування основного розчину арсену з концентрацією 100 мг/дм³.

Для цього 0,4160 г двозаміщеного арсенату натрію розчиняються дистильованою водою у мірній колбі об'ємом 1 дм³ та доводять розчин до мітки. Розчин зберігається в поліетиленовому посуді, термін зберігання – не більше одного року.

2). Приготування робочого розчину арсену з концентрацією 10 мг/дм³.

20 см³ основного калібрувального розчину арсену поміщаються у мірну колбу об'ємом 200 см³, розчин доводиться дистильованою водою до мітки. Розчин готується в день побудови калібрувального графіка.

3). Приготування основного розчину йоду з концентрацією 0,05 моль/дм³.

Основний розчин йоду готується з фіксаналу згідно інструкції, що додається до стандарт-титру. Основний розчин йоду є стійким протягом трьох місяців.

4). Приготування робочого розчину йоду з концентрацією 0,0005 моль/дм³.

5 см³ основного розчину йоду поміщається у мірну колбу об'ємом 500 см³, вміст колби доводиться дистильованою водою до мітки. Розчин готується безпосередньо перед роботою.

5). Приготування розчину амонію молібдату.

9,4 г амонію молібдату тетрагідрату поміщається в мірну колбу на 1 дм³, розчиняється у 400 см³ дистильованої води, додається 106 см³ концентрованої сульфатної кислоти, розчин перемішується, охолоджується і доводиться дистильованою водою до мітки. Розчин зберігається в поліетиленовому посуді. Розчин є стійким протягом одного року.

6). Приготування змішаного реактиву.

1,56 г аскорбінової кислоти розчиняється у 96 см³ дистильованої води, додається 204 см³ розчину амонію молібдату, суміш перемішується. Реактив можна зберігати не більше 2-х діб у холодильнику.

7). Побудова калібрувального графіка.

В колби об'ємом 50 см³ поміщається 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 6,0; 7,0; 10,0 см³ робочого розчину арсену, додається по 25 см³ робочого розчину йоду, після чого через 1-2 хв додається по 10 см³ змішаного реактиву. Вміст колб ретельно перемішується, колби опускаються у гарячу водяну баню на 20 хв так, щоб рівень води у бані був трохи вищим за рівень розчинів у колбах. Після чого колби з розчинами охолоджуються під струменем холодної води до кімнатної температури, вміст колб доводиться до мітки дистильованою

водою та перемішується, вимірюються оптичні густини розчинів за довжини хвилі 840 нм відносно нульового розчину. Всі операції і вимірювання оптичних густин повторюються ще два рази та обчислюється середнє значення результатів оптичних густин для кожного з градуювальних розчинів. Будується графік, відкладаючи по осі абсцис значення маси арсену в мкг, а по осі ординат – середнє значення оптичної густини.

Для визначення концентрації арсену із зразка відбирається аліквота та переноситься в мірну колбу ємністю 50 см³, додається 25 см³ робочого розчину йоду і через 1-2 хв додається 10 см³ змішаного реактиву. Всі подальші процедури аналогічні процесу приготування калібрувальних розчинів. міст колби ретельно перемішується. Оптична густина розчину вимірюється за довжини хвилі 840 нм відносно нульового розчину. Масовий вміст визначається за калібрувальним графіком. Виміри повторюються.

2.3 Фотометричне визначення концентрації $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$

Апаратура, матеріали, реактиви: розчини $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ на дистильованій воді; мірні колби; піпетки на 1-25 см³.

Методика проведення аналізу. Довжину хвилі, яка дає максимальні значення оптичної густини для розчинів $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$, а, отже, є рекомендованою для фотометричного визначення його концентрації було визначено за допомогою спектрофотометра Nach DR 2800. Для цього було використано скляні кювети товщиною 20 мм і розчин $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ з концентрацією 8 мг/дм³. В результаті вимірювання оптичних густин для різних довжин хвиль у діапазоні 340-750 нм було встановлено, що максимум поглинання припадає на 500-505 нм, де оптична густина (А) досягає значення 0,539. Світлофільтр з довжиною хвилі 500 нм є стандартним для більшості приладів, отже, рекомендованою довжиною хвилі для вимірювання вмісту $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ у розчинах є саме 500 нм [10, 81].

В деяких випадках з підвищенням концентрації залежність $A = f(C)$ перестає бути лінійною, а отже, стає непридатною для фотометричного

визначення. Для перевірки лінійності залежності було виміряно відносно дистильованої води оптичні густини розчинів $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ з концентраціями 0,2; 0,4; 0,8; 1,5; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0 та 24,0 мг/дм³ у скляній кюветі товщиною 20 мм за довжини хвилі 500 нм. Було встановлено, що калібрувальний графік є лінійним на всьому діапазоні 0,2-24,0 мг/дм³ з величиною достовірності апроксимації (R^2) 0,9998 [10].

Також за методикою Вестгарда було розраховано достовірність вимірювань для мінімальної концентрації 0,2 мг/дм³ [10]. Для цього було здійснено 20 вимірювань оптичної густини розчину $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ з концентрацією 0,2 мг/дм³ ($l = 20$ мм, $\lambda = 500$ нм). Серед усіх вимірів 13 продемонстрували оптичну густину 0,009, 5 вимірів – 0,010 та по одному разу 0,011 і 0,008.

Одержані параметри розподілу виявились близькими до гаусівського, тобто 65% в межах середнє значення $\pm 1s$, 95% в діапазоні середнє значення $\pm 2s$ та 100% в межах середнє значення $\pm 3s$. Розрахований коефіцієнт варіації становив 7,06%. Стандартне відхилення методу часто змінюється з концентрацією, тобто, чим більша концентрація, тим більшим є стандартне відхилення. Тому для зручності оцінки використовується коефіцієнт варіації [10].

2.4 Визначення вмісту As(V) у водному середовищі за допомогою Sys tea EasyChem

Апаратура, матеріали, реактиви: апарат Sys tea EasyChem, піпетки різної ємності, одноразові пластикові пробірки та картриджі, молібдат амонію, калій стибій оксид тарtrat, аскорбінова кислота, стандартний розчин As(V).

Методика проведення аналізу. Для визначення концентрації As(V) за допомогою Sys tea EasyChem було модифіковано стандартну методику Sys tea для визначення вмісту ортофосфату у воді [82-85].

Готуються робочі реагенти. Реагент 1 – суміш розчинів молібдату амонію, калій стибій оксид тарtrату та 5М сульфатної кислоти; реагент 2 - розчин аскорбінової кислоти.

Вмикається Sys tea EasyChem, перевіряється готовність апарату, фіксується трубка зливу. На приєднаному до Sys tea EasyChem персональному комп'ютері за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення програмується побудова калібрувального графіку (концентрація, джерела зразків та реагентів, коефіцієнт розведення, об'єми зразків та реагентів, температура та час перебігу реакцій, довжина хвилі для оптичних вимірювань тощо). Для визначення As(V) в діапазоні концентрацій 2-200 мкг/дм³ запрограмовано наступні параметри: об'єм зразка – 550 мкл, об'єм реагенту 1 – 100 мкл, об'єм реагенту 2 – 20 мкл, інкубаційний час після додавання реагенту 1 – 34 с, інкубаційний час після додавання реагенту 2 – 544 с, час стабілізації – 26 с, час вимірювання 3 с, довжина хвилі 880 нм.

У відповідні пляшки для реактивів заливаються реагенти 1 та 2, а також деіонізована вода для розведення зразків. В одноразові пластикові пробірки для зразків наливається деіонізована вода (холостий дослід) та стандартний розчин As(V), який буде використано для розведення. У отвори внутрішнього диску поміщаються пробірки з водою та розчином та порожні пробірки по числу точок калібрувального графіка. Запускається промивка апарату. Після чого запускається запрограмована побудова калібрувального графіку. Sys tea EasyChem відбирає зразки та переносить їх у комірки одноразового пластикового картриджу для перебігу реакції, тудиж через певний час додаються реагенти. Потім утворений забарвлений розчин перекачується в кювету для вимірювання оптичної густини. По завершенню вимірювань програмне забезпечення демонструє готовий калібрувальний графік.

Якщо точність калібрування задовільняє, то переходиться до вимірювань зразків. Дії практично аналогічні побудові калібрувального графіку. Відмінність лише в тому, що в краграмі вказується інший тип зразку («зразок» замість «калібрування») та в диск вставляються не пробірки з стандартним розчином, водою та порожні, а пробірки зі зразками.

2.5 Методика окиснення активованого вугілля

2.5.1 Окиснення активованого вугілля за допомогою гідрогену пероксиду

Наважка вихідного вугілля масою ~20 г, переноситься у термостійкий хімічний стакан об'ємом 500 см³, куди невеликими порціями (по 25-30 см³) додається 200 см³ концентрованого розчину гідрогену пероксиду. Суміш перемішується скляною паличкою до повного розкладання пероксиду після додавання кожної порції. Залишки рідини випарюються на електричній плитці при безперервному перемішуванні суміші. Вугілля остаточного висушується у сушильній шафі за температури 105°C.

2.5.2 Окиснення активованого вугілля за допомогою перманганату калію

Наважка вихідного вугілля масою ~20 г, що взята на технічних вагах, переноситься у термостійкий хімічний стакан місткістю 500 см³, у який додається 100 см³ розчину H₂SO₄ з концентрацією 0,5 моль/дм³ та 150 см³ 0,1 N розчину KMnO₄. Суміш при постійному перемішуванні кип'ятиться на електричній плитці протягом 15 хвилин. Після охолодження вугілля промивається дистильованою водою на лійці Бюхнера до нейтрального рН. Вугілля висушується у сушильній шафі за температури 105°C.

2.6 Методика синтезу сорбенту активоване вугілля-оксигідроксид заліза (III)

Синтез сорбенту активоване вугілля-ферум (III) оксигідроксид здійснюється за наступними стадіями:

1. Розчинення 50 г карбаміду в 200 см³ дистильованої води.
2. Додавання наважок активованого вугілля (10 г) та розчину FeCl₃ (еквівалентного 3 г солі) при постійному перемішуванні та нагрівання до 95 °C і кип'ятіння протягом 30 хвилин.

У процесі перебігає наступна реакція:



3. Охолодження та відділення сорбенту від розчину за допомогою фільтрування на лійці Бюхнера. Використовується фільтр «зелена стрічка».
4. Багатократна промивка сорбенту дистильованою водою до відсутності іонів Cl^- у фільтраті.
5. Висушування сорбенту за температури 105°C в сушильній шафі протягом 8 годин.

2.7 Синтез залізовмісних порошкових адсорбентів

Залізовмісті порошкові сорбенти синтезувались декількома способами:

1. Осадження 10%-вим розчином NH_4OH з концентрованого розчину FeCl_3 за рН 10 і подальшим висушуванням за 105°C протягом 10 годин та прожарюванням за відповідних температур (від 150°C до 900°C) протягом однієї години.

2. Осадження 10%-вим розчином NH_4OH з концентрованого розчину FeCl_3 за рН 10 і подальшим висушуванням за більш низьких температур ($18-75^\circ\text{C}$).

3. Осадження з розчину FeCl_3 в результаті термічного гідролізу карбаміду (див. розділ 2.6) і подальшим висушуванням за 105°C протягом 10 годин з наступним прожарюванням.

2.8 Синтез суспензійних дрібнодисперсних адсорбентів

Суспензійні дрібнодисперсні адсорбенти синтезувались декількома способами:

1. Синтез сорбентів серії SFN на основі методу М. Бенджаміна [74]. Базовими умовами синтезу серії SFN є: нейтралізація 0,6 М розчину FeCl_3 до рН 7 за допомогою 5 М розчину NaOH , нагрівання одержаної суспензії в герметичних ємностях за температури 110°C протягом 24-х годин.

В процесі синтезу зразків серії SFN варіювались три фактори: рН нейтралізації (від 6 до 9 з кроком 1), час нагрівання (від 2-х до 24-х годин) та

температура нагріву (від 70 до 110°C з кроком 10 °C). В Таблиці 2.3 наведено умови синтезу для різних зразків.

Таблиця 2.3

Варіювання умов синтезу сорбентів серії SFN

Визначення достатнього часу нагрівання					
Сорбент	Сіль	Осаджувач	Час, год	Темп., °C	pH
SFN (24/110/7)	0,6M FeCl ₃	5M NaOH	24	110	7
SFN (20/110/7)	0,6M FeCl ₃	5M NaOH	20	110	7
SFN (16/110/7)	0,6M FeCl ₃	5M NaOH	16	110	7
SFN (12/110/7)	0,6M FeCl ₃	5M NaOH	12	110	7
SFN (8/110/7)	0,6M FeCl ₃	5M NaOH	8	110	7
SFN (4/110/7)	0,6M FeCl ₃	5M NaOH	4	110	7
SFN (2/110/7)	0,6M FeCl ₃	5M NaOH	2	110	7
Визначення достатньої температури нагрівання					
Сорбент	Сіль	Осаджувач	Час, год	Темп., °C	pH
SFN (24/110/7)	0,6 M FeCl ₃	5M NaOH	24	110	7
SFN (24/100/7)	0,6 M FeCl ₃	5M NaOH	24	100	7
SFN (24/90/7)	0,6 M FeCl ₃	5M NaOH	24	90	7
SFN (24/80/7)	0,6 M FeCl ₃	5M NaOH	24	80	7
SFN (24/70/7)	0,6 M FeCl ₃	5M NaOH	24	70	7
Визначення рекомендованого pH осадження					
Сорбент	Сіль	Осаджувач	Час, год	Темп., °C	pH
SFN (24/110/7)	0,6 M FeCl ₃	5M NaOH	24	110	7
SFN (24/110/6)	0,6 M FeCl ₃	5M NaOH	24	110	6
SFN (24/110/8)	0,6 M FeCl ₃	5M NaOH	24	110	8
SFN (24/110/9)	0,6 M FeCl ₃	5M NaOH	24	110	9

В скляний стакан наливається 450 см³ 0,6 М розчину FeCl₃, туди ж повільно додається 5 М розчин NaOH до досягнення необхідного pH. Перемішування здійснюється за допомогою магнітної мішалки. Великі згустки утвореного гідроксиду заліза руйнуються скляною паличкою. Потім суспензією доверху заповнюється скляна пляшка об'ємом 500 см³, пляшка герметично закривається та нагрівається протягом певного часу (Таблиця 2.3).

Потім пляшка охолоджується та суспензія відмивається шляхом декантації з використанням 2 дм³ деіонізованої води.

2. Карбамідне осадження (гомогонне осадження сорбентів серії SFU).

Для синтезу ферумвмісних сорбційних матеріалів серії SFU 150 г карбаміду розчиняється в 200 см³ дистильованої води, додається розчин хлориду феруму (III) з концентрацією 0,6 моль/дм³, розчин при постійному

перемішуванні нагрівається до температури близько 95 °С і кип'ятиться за цієї температури. Співвідношення карбамід:FeCl₃ та тривалість термообробки для різних зразків наведено у Таблиці 2.4.

Таблиця 2.4

Умови синтезу сорбентів серії SFU

Сорбент	Співвідношення карбамід:FeCl ₃	Тривалість термообробки, хв
SFU (15/30)	15:1	30
SFU (10/30)	10:1	30
SFU (8/30)	8:1	30
SFU (5/30)	5:1	30
SFU (10/15)	10:1	15
SFU (10/60)	10:1	60
SFU (8/60)	8:1	60

Одержана суспензія охолоджується та відмивається декантацією з використанням 2 дм³ дистильованої води. Сорбційний матеріал зберігається та використовується у вигляді суспензії. Перед використанням є необхідним перемішування, оскільки сорбент може в незначній мірі осідати.

2.9 Методика проведення сорбційного вилучення арсеновмісних політантів з модельних розчинів

Апаратура, матеріали, реактиви: зразки різних сорбентів; модельні розчини As (V) та As (III) з концентраціями 200 мкг/дм³ та 500 мкг/дм³ або модельний розчин C₁₆H₁₃N₂O₁₁S₂As; ваги аналітичні; мірний циліндр місткістю 250 см³; колби конічні, номінальним об'ємом 250 см³, піпетки.

Методика проведення аналізу. На аналітичних вагах зважують 6 наважок необхідного сорбенту по 0,05 г (0,05 г для поршкових; 0,1 г для зернистих; 0,011 г для суспензійних). У випадку суспензійних адсорбентів необхідна порція відбирається піпеткою. Кількісно переносять наважки сорбентів до конічних колб і наливають по 200 см³ досліджуваної води. Колби закривають пробками і поміщають на апарат для стряхування. Час сорбції – 5, 10, 20, 40, 90 та 120 хвилин.

По закінченню сорбції проби води відфільтровують за допомогою фільтру «зелена стрічка» (для порошкових та зернистих) або мілкопористого скловолоконного (для суспензійних), вимірюють значення рН і готують до аналізу.

2.10 Методика одержання ізотерм адсорбції сполук арсену для модельних розчинів

Апаратура, матеріали, реактиви: зразки різних сорбентів; робочі розчини As(V), As (III) та $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ на дистильованій воді; ваги аналітичні; мірний циліндр місткістю 250 см³; колби конічні, номінальним об'ємом 250 см³, піпетки.

Методика проведення аналізу. Готуються ряди розчинів з різними концентраціями для кожної з арсеновмісних речовин. В конічні колби об'ємом 250 см³ поміщають по 200 см³ приготованого розчину, туди ж дозується адсорбент (0,05 г для поршкових; 0,1 г для зернистих; 0,005 г для суспензійних). Після досягнення рівноваги вміст колб відфільтровується (аналогічно до 2.9) та аналізується на вміст відповідного забрудника.

2.11 Сорбційне видалення гумінових речовин

Апаратура, матеріали, реактиви: зразки різних сорбентів; робочий розчин гумату натрію; робочий розчин гідрокарбнату натрію; розведені розчини HCl та NaOH для доведення рН; ваги аналітичні; мірний циліндр ємністю 250 см³; колби конічні, номінальним об'ємом 250 см³, піпетки.

Методика проведення аналізу. Готується розчин гумату натрію з приблизною кольоровістю 60 градусів. В конічні колби поміщаються порції приготованого розчину (200 см³) та доза адсорбенту. Колби закриваються та поміщаються на прилад для стряхування. Після сорбції вміст колб відфільтровується під вакуумом через скловолоконний фільтр з розміром пор 1,2 мкм. У фільтрату вимірюється кольоровість, UV-254 (оптична густина за довжини хвилі 254 нм), ζ -потенціал (для деяких зразків) та рН. За подібною

методикою здійснюється визначення оптимальної дози адсорбенту для розчину гумату в деіонізованій воді, визначення оптимального рН адсорбції, визначення оптимальної дози адсорбенту для розчину гумату в деіонізованій воді за обраного значення рН, визначення рівноважної тривалості адсорбції, вибір дози сорбенту для модельної води (містись гумат натрію, гідрокарбонат натрію та HCl).

2.12 Фракційний розподіл частинок

Фракційний розподіл частинок (PSD) для зразків серії SFN було одержано в лабораторії COWI (Норвегія). Для визначення використовувався прилад Malvern Mastersizer 3000. Спеціалізоване програмне забезпечення для Mastersizer 3000 (Рисунок 2.8) дає інформацію про розподіл (частотний та накопичувальний), середній діаметр та ряд інших параметрів. Частотний розподіл дає інформацію про розміри частинок зразка та превалюючі фракції, оскільки показує вміст (у %) фракцій частинок різних розмірів у зразку. З графіків кумулятивного розподілу одержуються дані про відсотковий вміст у зразку частинок менших чи більших за певний розмір.

Розмірні параметри дають аналітичну інформацію стосовно вибору методу відділення адсорбенту від водної фази, оскільки різні пристрої для розділення (металічна сітка, картриджні фільтри, мікрофільтраційні та ультрафільтраційні мембрани) мають різні розміри просвітів або пор.

2.13 Стереосвітлова мікроскопія

Стереомікроскопія здійснювалась в NMBU (Норвегія) за допомогою мікроскопа Leica S8AP0 (Рис. 2.1). Використовувались різні об'єктиви, що відповідно давало різне збільшення.

Крапля суспензії адсорбенту (або кілька зерен у випадку зернистих сорбентів) помішалась на чисте препаратне скельце, розмазувалась тонким шаром та підсушувалась на повітрі близько хвилини. Після чого скельце з

сорбентом поміщалось під об'єктив мікроскопу, обиралось збільшення та знаходився фокус.



Рис. 2.1 Мікроскоп Leica S8AP0.

Під'єднана до мікроскопа камера Leica DFC320 передавала зображення на персональний комп'ютер.

Світлова мікроскопія теж здійснювалась в NMBU (Норвегія) за допомогою мікроскопа Leica DM6 B (Рис. 2.2).



Рис. 2.2 Мікроскоп Leica DM6 B.

Крапля суспензії адсорбенту помішалась на чисте препаратне скельце та накривалась покривним скельцем з розмазуванням краплі в процесі. На покривне скельце у вибраному для дослідження місці наносилась крапля олії

для покращення якості зображення та захисту об'єктиву. Після цього скельце встановлювалось під олійний об'єктив з максимальним збільшенням та шукався фокус. Під'єднана до мікроскопа камера Leica DMC4500 передавала зображення на персональний комп'ютер.

2.14 Середовищна скануюча електронна мікроскопія (ESEM) та енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX)

Основним принципом середовищної скануючої електронної мікроскопії (ESEM) є наступне: сфокусований електронний промінь проходить прямокутну ділянку зразка, в результаті чого з поверхні емітуються вторинні і пружно-відбиті електрони. Сигнали цих променів детектуються та направляються на синхронізовану скануючу розгортку монітора, формуючи зображення поверхні у різних режимах променів. Величина збільшення зображення визначається шириною скануючої зони. Крім вторинних і пружно-відбитих променів аналізуються ще інші сигнали від інших детекторів, які знаходяться навколо камери мікроскопа [82].

Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX) є рентгенівським методом ідентифікації елементного складу матеріалів. Метод базується на аналізі енергії емісії рентгенівського спектру зразка [83]. Результати ESEM та EDX було одержано за допомогою мікроскопу Zeiss EVO 50 (Рис. 2.3). Аналіз проводився в NMBU (Норвегія).

Карбонове покриття приклеюється до тримача зразка для SEM та накривається круглим покривним скельцем. Крапля суспензії адсорбенту поміщається на скельце. Тримачі фіксуються в отворах спеціального диску, який потім поміщається в камеру мікроскопа. Після виходу в робочий режим обирається зразок, налаштовується збільшення та енергія променя, знаходиться фокус та налаштовується контрастність зображення.

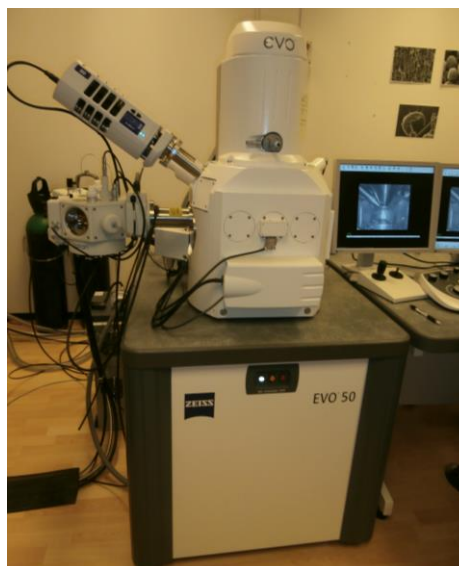


Рис. 2.3 Мікроскоп Zeiss EVO 50.

При здійсненні EDX-дослідження першим кроком є одержання спектру зразку, який показує головні елементи наявні в зразку адсорбенту. Другим кроком є картографія, яка показує карту розподілу основних елементів в зразку. Третім кроком є вибір точок (згідно результатів картографії) на ESEM-зображенні та одержання інформації про відсотковий склад сорбенту в цих точках.

2.15 Тест капілярного просочування (CST)

Основним принципом тесту капілярного просочування (CST) є сила фільтрації, яка створюється капілярними силами адсорбуючого фільтрувального паперу [86]. Цей тест демонструє здатність суспензії утримувати воду. Принципова схема установки для вимірювання наведена на Рис. 2.4.

Суспензії адсорбентів розводились до концентрації 10 г/дм^3 за сухою речовиною. 5 см^3 розведеної суспензії заливалось в лійку зафіксовану на спеціальному адсорбуючому фільтрувальному папері, затисненому між двох несорбуючих блоків.

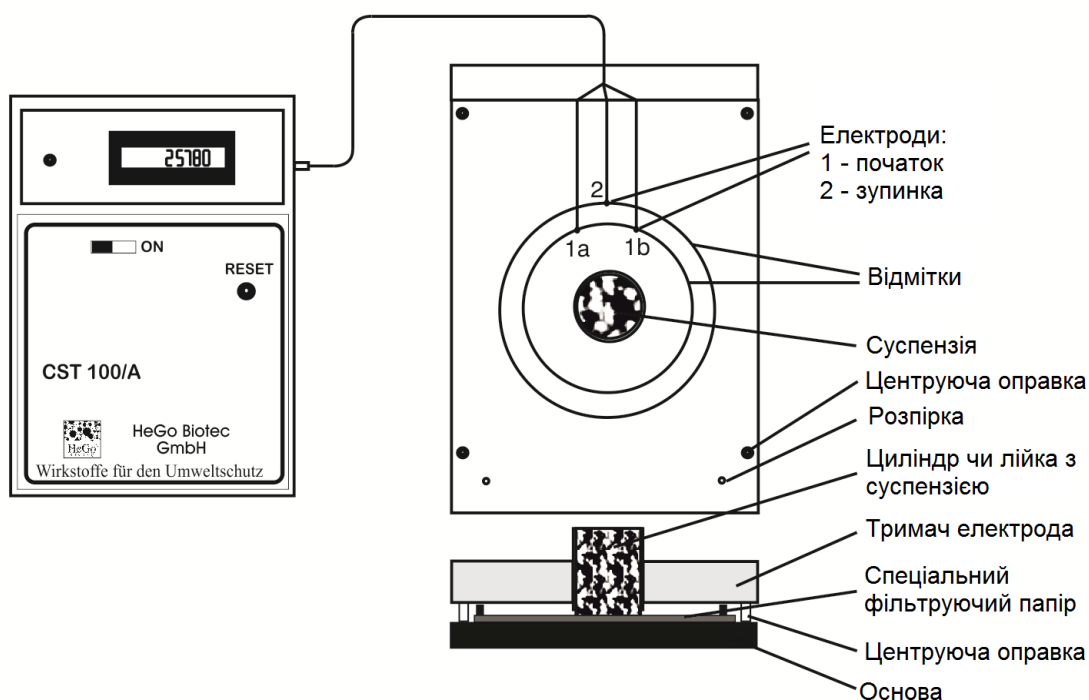


Рис. 2.4 Прилад для вимірювання часу капілярного просочування [86].

Час капілярного всмоктування – це час, потрібний рідині для досягнення електродів по порах фільтрувального паперу. Цей тест дає інформацію про здатність адсорбенту утримувати воду, що є корисними даними в контексті фільтрації.

2.16 Дериватографія

Дериватографія – це динамічний термоаналітичний метод. Дериваторграф дає інформацію про зразок у вигляді кривих різних типів: температура (крива T), зміна маси (термогравіметрія, крива TG), швидкість зміни маси (крива DTG) та зміна ентальпії (диференційний термічний аналіз, крива DTA) [87]. Дериватограми показують інформацію про процеси, що перебігають у зразку протягом нагрівання.

Перед дериватографічними дослідженнями сорбенти було висушено за кімнатної температури в ексикаторі та подрібнено до порошкового стану.

Дериватографія зразків адсорбентів була здійснена в УДХТУ (м. Дніпро, Україна). Дослідження проводились на апараті DERIVATOGRAPH Q-1500 D

SYSTEM F.Paulik, J. Paulik, L.Erdey. Швидкість нагрівання становила 10°C/хв. Кінцева температура - 1000 °C. Початкова маса зразка була близько 200 мг.

2.17 Рентгенівський дифракційний аналіз (XRD)

Рентгенівський дифракційний аналіз (XRD) базується на інтерференції монохроматичних рентгенівських променів і кристалічного зразка. Рентгенівські промені генеруються електронно-променевою трубкою, фільтруються для одержання монохроматичного випромінювання, концентруються та направляються у бік зразка. Коли умови задовольняють Закон Брегга ($n\lambda = 2d \sin \theta$), взаємодія падаючих променів зі зразком створює конструктивну інтерференцію (та дифрагований промінь). Цей закон показує зв'язок довжини хвилі електромагнітного випромінювання, кута дифракції та відстані між ґратами в кристалічному зразку. Характерна рентгенівська дифракційна картина, сформована при типовому аналізі XRD, забезпечує унікальну дифракційну картину кристалів. Якщо правильно інтерпретувати, порівняти зі стандартними еталонними моделями та вимірами, ці дані дозволяють ідентифікувати кристалічну форму [88].

Перед рентгеноструктурним аналізом сорбенти було висушено за кімнатної температури в ексікаторі та подрібнено до порошкового стану. Аналіз зразків адсорбентів було здійснено в УДХТУ (м. Дніпро, Україна). Дослідження проводились на апараті Дрон 3.

2.18 Визначення ζ -потенціалу

ζ -потенціал – це електричний потенціал, який виникає між адсорбованим шаром іонів, розміщеним на поверхні частинок, та дифузійним шаром іонів середовища, оточуючим частинку. ζ -потенціал є електрокінетичним потенціалом колоїдної частинки. ζ -потенціал виступає показником стійкості дисперсної системи.

ζ -потенціал вимірювався для розведених суспензій адсорбенту та для фільтрату після адсорбції гумату. Вимірювання здійснювались на приладі

Malvern Zetasizer Nano series в NMBU (Норвегія). Для вимірювання ζ -потенціалу використовувались спеціальні кювети з U-подібним капіляром (Рис. 2.5).

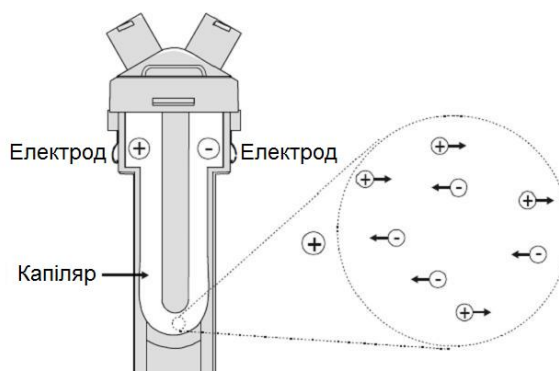


Рис. 2.5 Кювета для Malvern Zetasizer Nano series.

Перед вимірюванням ζ -потенціалу зразку кювета тричі промивається цим самим зразком та заповнюється до мітки. Потрібно уникати бульбашок в капілярі. Отвори кювети закриваються пробками, рівень рідини в капілярі з обох сторін повинен бути однаковим. Кювета протирається та поміщається в апарат Malvern Zetasizer Nano series, закривається кришка та за допомогою спеціального програмного забезпечення на під'єднаному комп'ютері запускається вимірювання. Апарат здійснює 3 підходи по 100 вимірювань та видає усереднені значення для кожного підходу. Про завершення аналізу свідчить звуковий сигнал. За допомогою кнопки на корпусі приладу відкривається кюветний відсік. Кювета виймається, відкривається, опорожнюється та ретельно промивається спочатку деіонізованою водою, а потім – 96%-вим етиловим спиртом.

РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ СОРБУЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ

Арсенат- та арсеніт-іони ефективно видаляються з води за рахунок процесів осадження та хемосорбції, що мають місце під час вапняного пом'якшення, коагуляції та адсорбції на багатьох матеріалах (сполуки алюмінію, феруму, мангану тощо). Розчинність утворених в процесі арсенатів безпосередньо впливає на ефективність деарсенізації, оскільки зменшення розчинності арсенатів призводить до мінімізації залишкової концентрації арсену у воді. За літературними даними [80, 89], арсенат феруму(III) є значно менш розчинним, ніж арсенати кальцію або алюмінію ($-\lg \text{ДР}_{\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2} = 18,71$; $-\lg \text{ДР}_{\text{AlAsO}_4} = 15,80$; $-\lg \text{ДР}_{\text{FeAsO}_4} = 20,24$), що обумовлює використання залізовмісних сорбентів перспективнішим за вапняне пом'якшення та коагуляцію чи сорбцію алюмінійвмісними реагентами. Суттєвою перевагою залізовмісних сорбентів є й те, що за даними [80, 89], ферум гідроксид сорбує арсенат-іони майже в два рази краще, ніж алюміній гідроксид, і утримує їх міцніше.

Одними з вживаних компонентів сорбентів для вилучення арсену з водного середовища є сполуки мангану. Хоча добуток розчинності арсенату мангану(II) є значно меншим, ніж у арсенату феруму(III) ($-\lg \text{ДР}_{\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2} = 32,66$) [80], але за державними нормативами гранично допустима концентрація мангану у водопровідній воді складає лише $0,05 \text{ мг/дм}^3$, тоді як для заліза вона значно вища – $0,2 \text{ мг/дм}^3$. Цей фактор сильно обмежує використання манганвмісних сорбентів внаслідок можливості сильного вторинного забруднення води токсичними сполуками мангану.

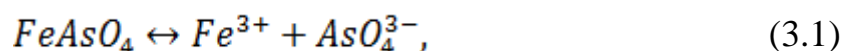
У результаті сорбції сполук арсену на ферум(III)вмісних сорбентах переважно утворюється FeAsO_4 , що націлює на виявлення залежностей між розчинністю FeAsO_4 та комплексом характеристик арсеновмісних природних вод.

А саме, при дослідженні рівноважних процесів за участю твердої фази завдання зводиться до визначення концентрації (розчинності твердої фази, що вивчається) в залежності від іонного складу розчину, що перебуває в рівновазі з твердою фазою. Вихідними (відомими) величинами є: значення констант іонізації, добутку розчинності твердої фази, склад вихідного розчину. У багатьох випадках для аналізу процесу досить визначити розчинність твердої фази та іонний склад розчину залежно від рівноважної концентрації іонів водню (рН рівноважного розчину), оскільки ця величина легко змінюється і регулюється у виробничих і лабораторних умовах. В останньому випадку розрахунки значно спрощуються.

Розрахункові рівняння виводяться з урахуванням умов рівноваги, електронейтральності розчину і матеріального балансу процесу.

3.1 Залежність розчинності арсенатів заліза та алюмінію від рН

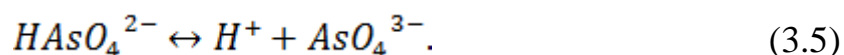
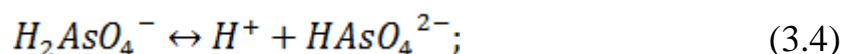
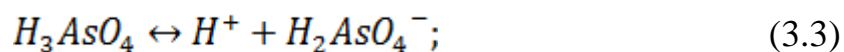
Проведемо розрахунок розчинності арсенату феруму(III). Процес розчинення твердої фази арсенату феруму(III) супроводжується електролітичною дисоціацією:



для якої умова рівноваги за даної температури описується рівнянням добутку розчинності:

$$DP_{FeAsO_4} = [Fe^{3+}] \cdot [AsO_4^{3-}]. \quad (3.2)$$

Дисоціація арсенатної кислоти відбувається в три стадії:



Константи дисоціації для кожної стадії виводяться на основі попередніх реакцій:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_2AsO_4^-]}{[H_3AsO_4]}; \quad (3.6)$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]}; \quad (3.7)$$

$$K_3 = \frac{[H^+] \cdot [AsO_4^{3-}]}{[HAsO_4^{2-}]} . \quad (3.8)$$

Умову матеріального балансу розчинності арсенату феруму (III) формуються наступним чином:

$$S_{FeAsO_4} = [Fe^{3+}] ; \quad (3.9)$$

$$S_{FeAsO_4} = [AsO_4^{3-}] + [HAsO_4^{2-}] + [H_2AsO_4^-] + [H_3AsO_4] , \quad (3.10)$$

де S_{FeAsO_4} - розчинність арсенату феруму (III), моль/дм³.

Значення рівноважних концентрацій арсенатних частинок, що входять в рівняння розчинності арсенату феруму (III), можна виразити через добуток розчинності $FeAsO_4$ за допомогою рівняння (3.2):

$$[AsO_4^{3-}] = \frac{DP_{FeAsO_4}}{[Fe^{3+}]} , \quad (3.11)$$

оскільки $S_{FeAsO_4} = [Fe^{3+}]$, то:

$$[AsO_4^{3-}] = \frac{DP_{FeAsO_4}}{S_{FeAsO_4}} . \quad (3.12)$$

З рівнянь (3.6-3.8) знаходимо:

$$[HAsO_4^{2-}] = \frac{[H^+] \cdot [AsO_4^{3-}]}{K_3} , \quad (3.13)$$

оскільки $[AsO_4^{3-}] = \frac{DP_{FeAsO_4}}{S_{FeAsO_4}}$, то:

$$[HAsO_4^{2-}] = \frac{[H^+] \cdot DP_{FeAsO_4}}{S_{FeAsO_4} \cdot K_3} . \quad (3.14)$$

Тоді:

$$[H_2AsO_4^-] = \frac{[H^+] \cdot [HAsO_4^{2-}]}{K_2} = \frac{[H^+]}{K_2} \cdot \frac{[H^+] \cdot DP_{FeAsO_4}}{S_{FeAsO_4} \cdot K_3} = \frac{[H^+]^2 \cdot DP_{FeAsO_4}}{S_{FeAsO_4} \cdot K_2 \cdot K_3} ; \quad (3.15)$$

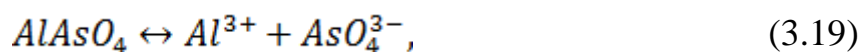
$$[H_3AsO_4] = \frac{[H^+] \cdot [H_2AsO_4^-]}{K_1} = \frac{[H^+]}{K_1} \cdot \frac{[H^+]^2 \cdot DP_{FeAsO_4}}{S_{FeAsO_4} \cdot K_2 \cdot K_3} = \frac{[H^+]^3 \cdot DP_{FeAsO_4}}{S_{FeAsO_4} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} . \quad (3.16)$$

З рівняння (3.16) вираз матеріального балансу розчинності арсенату феруму (III) набуде вигляду:

$$S_{FeAsO_4} = \frac{K_{S_{FeAsO_4}}}{S_{FeAsO_4}} + \frac{[H^+] \cdot DP_{FeAsO_4}}{S_{FeAsO_4} \cdot K_3} + \frac{[H^+]^2 \cdot DP_{FeAsO_4}}{S_{FeAsO_4} \cdot K_2 \cdot K_3} + \frac{[H^+]^3 \cdot DP_{FeAsO_4}}{S_{FeAsO_4} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} ; \quad (3.17)$$

$$S_{FeAsO_4} = \sqrt{DP_{FeAsO_4} \cdot \left(\frac{[H^+]^3 + [H^+]^2 \cdot K_1 + [H^+] \cdot K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} \right)} . \quad (3.18)$$

Розрахунок розчинності арсенату алюмінію здійснюємо аналогічно. Процес розчинення твердої фази арсенату алюмінію супроводжується електролітичною дисоціацією:



для якої умова рівноваги за даної температури описується рівнянням добутку розчинності:

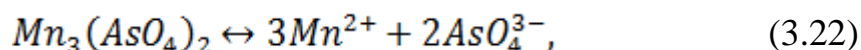
$$ДР_{AlAsO_4} = [Al^{3+}] \cdot [AsO_4^{3-}]. \quad (3.20)$$

У результаті ряду перетворень, аналогічних (3.2-3.18) отримуємо наступний вираз для розчинності арсенату алюмінію:

$$S_{AlAsO_4} = \sqrt{ДР_{AlAsO_4} \cdot \left(\frac{[H^+]^2 + [H^+]^2 \cdot K_1 + [H^+] \cdot K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} \right)}. \quad (3.21)$$

3.2 Залежність розчинності арсенатів мангану та кальцію від рН

Проведемо розрахунок розчинності арсенату мангану (II). Процес розчинення твердої фази арсенату мангану (II) супроводжується електролітичною дисоціацією:



для якої умова рівноваги за даної температури описується рівнянням добутку розчинності:

$$ДР_{Mn_3(AsO_4)_2} = [Mn^{2+}]^3 \cdot [AsO_4^{3-}]^2. \quad (3.23)$$

Умову матеріального балансу розчинності арсенату мангану (II) можна представити таким чином:

$$[Mn^{2+}] = 3 \cdot S_{Mn_3(AsO_4)_2}; \quad (3.24)$$

$$2 \cdot S_{Mn_3(AsO_4)_2} = [AsO_4^{3-}] + [HAsO_4^{2-}] + [H_2AsO_4^{-}] + [H_3AsO_4], \quad (3.25)$$

де $S_{Mn_3(AsO_4)_2}$ - розчинність арсенату мангану (II), моль/дм³.

Значення рівноважних концентрацій арсенатних йонів, які входять в рівняння розчинності арсенату мангану (II), можна виразити через добуток розчинності $Mn_3(AsO_4)_2$ з залученням рівнянь (3.6-3.8, 3.22-3.25):

$$[AsO_4^{3-}] = \sqrt{\frac{ДР_{Mn_3(AsO_4)_2}}{[Mn^{2+}]^3}}, \quad (3.26)$$

оскільки $[Mn^{2+}] = 3 \cdot S_{Mn_3(AsO_4)_2}$, то:

$$[AsO_4^{3-}] = \sqrt{\frac{ДР_{Mn_3(AsO_4)_2}}{27 \cdot S_{Mn_3(AsO_4)_2}^3}}. \quad (3.27)$$

З рівнянь (3.6-3.8, 3.27) знаходимо:

$$[HAsO_4^{2-}] = \frac{[H^+] \cdot [AsO_4^{3-}]}{K_3} = \frac{[H^+]}{K_3} \cdot \sqrt{\frac{ДР_{Mn_3(AsO_4)_2}}{27 \cdot S_{Mn_3(AsO_4)_2}^3}}. \quad (3.28)$$

Тоді:

$$\begin{aligned} [H_2AsO_4^-] &= \frac{[H^+] \cdot [HAsO_4^{2-}]}{K_2} = \frac{[H^+]}{K_2} \cdot \frac{[H^+]}{K_3} \cdot \sqrt{\frac{ДР_{Mn_3(AsO_4)_2}}{27 \cdot S_{Mn_3(AsO_4)_2}^3}} = \\ &= \frac{[H^+]^2}{K_2 \cdot K_3} \cdot \sqrt{\frac{ДР_{Mn_3(AsO_4)_2}}{27 \cdot S_{Mn_3(AsO_4)_2}^3}}; \end{aligned} \quad (3.29)$$

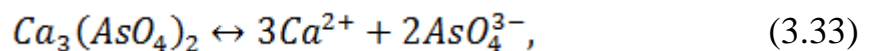
$$\begin{aligned} [H_3AsO_4] &= \frac{[H^+] \cdot [H_2AsO_4^-]}{K_1} = \frac{[H^+]}{K_1} \cdot \frac{[H^+]^2}{K_2 \cdot K_3} \cdot \sqrt{\frac{ДР_{Mn_3(AsO_4)_2}}{27 \cdot S_{Mn_3(AsO_4)_2}^3}} = \\ &= \frac{[H^+]^3}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} \cdot \sqrt{\frac{ДР_{Mn_3(AsO_4)_2}}{27 \cdot S_{Mn_3(AsO_4)_2}^3}}. \end{aligned} \quad (3.30)$$

У результаті цього рівняння матеріального балансу розчинності арсенату мангану (II) набуде вигляду:

$$2 \cdot S_{Mn_3(AsO_4)_2} = \sqrt{\frac{ДР_{Mn_3(AsO_4)_2}}{27 \cdot S_{Mn_3(AsO_4)_2}^3}} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_2 \cdot K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}\right); \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} S_{Mn_3(AsO_4)_2}^{2,5} &= \sqrt{\frac{ДР_{Mn_3(AsO_4)_2}}{108}} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_2 \cdot K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}\right); \\ S_{Mn_3(AsO_4)_2}^{2,5} &= \sqrt{\frac{ДР_{Mn_3(AsO_4)_2}}{108}} \cdot \left(\frac{[H^+]^3 + [H^+]^2 \cdot K_1 + [H^+] \cdot K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}\right); \\ S_{Mn_3(AsO_4)_2} &= \left(\frac{ДР_{Mn_3(AsO_4)_2}}{108}\right)^{0,2} \cdot \left(\frac{[H^+]^3 + [H^+]^2 \cdot K_1 + [H^+] \cdot K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}\right)^{0,4}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Розрахунок розчинності арсенату кальцію здійснюємо аналогічно. Процес розчинення твердої фази арсенату кальцію супроводжується електролітичною дисоціацією:



для якої умова рівноваги за даної температури описується рівнянням добутку розчинності:

$$ДР_{Ca_3(AsO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3 \cdot [AsO_4^{3-}]^2. \quad (3.34)$$

У результаті ряду перетворень аналогічних (3.24-3.31) отримуємо наступну формулу:

$$S_{Ca_3(AsO_4)_2} = \left(\frac{ДР_{Ca_3(AsO_4)_2}}{108} \right)^{0,2} \cdot \left(\frac{[H^+]^3 + [H^+]^2 \cdot K_1 + [H^+] \cdot K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} \right)^{0,4}. \quad (3.35)$$

3.3 Узагальнення теоретичного аналізу

У формули (3.18, 3.21, 3.32, 3.35) підставимо значення добутку розчинності арсенату феруму(III), арсенату алюмінію, арсенату мангану(II) і арсенату кальцію та значення констант дисоціації для арсенатної(V) кислоти ($K_1 = 6,46 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1,15 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 3,16 \cdot 10^{-12}$) і розрахуємо розчинності $FeAsO_4$, $AlAsO_4$, $Mn_3(AsO_4)_2$ та $Ca_3(AsO_4)_2$ за різних рН. Розрахунки здійснено в середовищі Microsoft Excel. Теоретичні розчинності вказаних арсенатів (у моль/дм³) наведено в Таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Теоретична розчинність деяких арсенатів

рН	S_{FeAsO_4} , моль/дм ³	S_{AlAsO_4} , моль/дм ³	$S_{Mn_3(AsO_4)_2}$, моль/дм ³	$S_{Ca_3(AsO_4)_2}$, моль/дм ³
0	1,57	$2,61 \cdot 10^2$	$2,06 \cdot 10^1$	$1,27 \cdot 10^4$
1	$5,11 \cdot 10^{-2}$	8,48	1,33	$8,21 \cdot 10^2$
2	$2,01 \cdot 10^{-3}$	$3,34 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$6,16 \cdot 10^1$
3	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	7,11
4	$1,27 \cdot 10^{-5}$	$2,11 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$	1,07
5	$1,27 \cdot 10^{-6}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-1}$
6	$1,33 \cdot 10^{-7}$	$2,21 \cdot 10^{-5}$	$4,53 \cdot 10^{-5}$	$2,79 \cdot 10^{-2}$
7	$1,85 \cdot 10^{-8}$	$3,06 \cdot 10^{-6}$	$9,34 \cdot 10^{-6}$	$5,76 \cdot 10^{-3}$
8	$4,45 \cdot 10^{-9}$	$7,38 \cdot 10^{-7}$	$2,99 \cdot 10^{-6}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$
9	$1,36 \cdot 10^{-9}$	$2,25 \cdot 10^{-7}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$	$7,13 \cdot 10^{-4}$
10	$4,33 \cdot 10^{-10}$	$7,19 \cdot 10^{-8}$	$4,64 \cdot 10^{-7}$	$2,86 \cdot 10^{-4}$
11	$1,55 \cdot 10^{-10}$	$2,57 \cdot 10^{-8}$	$2,04 \cdot 10^{-7}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$
12	$8,70 \cdot 10^{-11}$	$1,44 \cdot 10^{-8}$	$1,29 \cdot 10^{-7}$	$7,93 \cdot 10^{-5}$
13	$7,70 \cdot 10^{-11}$	$1,28 \cdot 10^{-8}$	$1,17 \cdot 10^{-7}$	$7,19 \cdot 10^{-5}$
14	$7,60 \cdot 10^{-11}$	$1,26 \cdot 10^{-8}$	$1,15 \cdot 10^{-7}$	$7,11 \cdot 10^{-5}$

Згідно українських та світових нормативів, максимально допустимий вміст арсену в питній воді становить 10 мкг/дм^3 , що в перерахунку відповідає $1,33 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$.

У випадку арсенату феруму(III), як видно з Таблиці 3.1, розчинність FeAsO_4 стає більшою за ГДК тільки за рН 6 та нижче. Для арсенату алюмінію ця межа зсувається в лужне середовище (близько рН 9), а для арсенатів мангану та кальцію розчинність значно перевищує максимально допустимий вміст арсену в питній воді.

Оскільки, зазвичай, рН природних вод знаходиться в межах 6,5-8,5, то використання залізовмісних сорбентів теоретично дозволяє досягнути та перевищити нормативно необхідну ефективність очищення.

Згідно виразу (3.2) для добутку розчинності арсенату феруму(III), щоб досягнути нижчий за ГДК вміст арсену у питній воді (менше ніж 10 мкг/дм^3 або $1,33 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$) необхідною є концентрація іонів феруму(III) більше ніж $4,32 \cdot 10^{-14} \text{ моль/дм}^3$, яка є зовсім не великою і легко досягається та перевищується при використанні залізовмісних коагулянтів та сорбентів.

Результати Таблиці 3.1 для наочності представляємо у вигляді залежностей $\lg S = f(\text{pH})$, оскільки логарифмічний масштаб є зручним для відображення великих діапазонів. Відповідні залежності показані на Рис. 3.1.

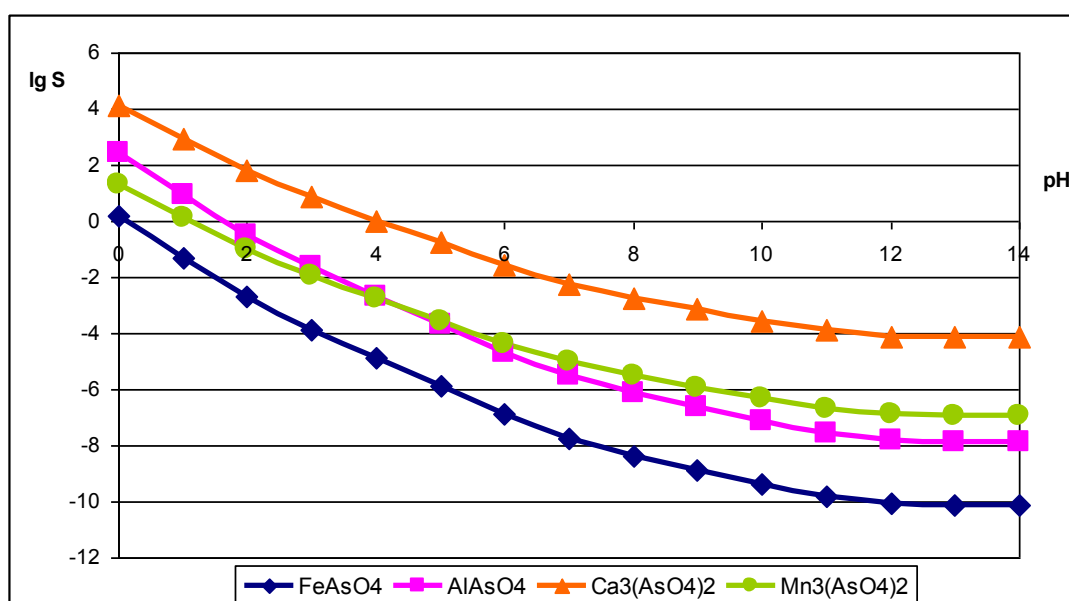


Рис. 3.1 Вплив рН на розчинність деяких арсенатів.

З Рис. 3.1 видно, що розчинність цих арсенатів сильно залежить від рН. За низьких рН вони є добре розчинними, а за високих – малорозчинними. Розчинність досліджених арсенатів за $\text{pH} < 4$ зростає в ряді $\text{FeAsO}_4 - \text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{AlAsO}_4 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$. При $\text{pH} > 4$ залежність змінюється і розчинність зростає в ряді $\text{FeAsO}_4 - \text{AlAsO}_4 - \text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$. Тобто FeAsO_4 є найменш розчинним на всьому діапазоні рН. Отже, з точки зору розчинності, видалення сполук арсену з водного середовища доцільно здійснювати за допомогою залізовмісних реагентів та за високих значень рН.

Розроблена математична модель залежностей розчинностей арсенатів ряду металів від рН має теоретичний орієнтовний характер, оскільки розглянуто тільки один з багатьох процесів, які відбуваються в реальності. Такі процеси як утворення комплексів Fe(III) і Al(III) з OH^- , сорбційні процеси та взаємодія з різними присутніми у воді речовинами не розглядалися, через надмірну складність системи. Можна припустити, що в діапазонах рН з мінімальною розчинністю гідроксидів (згідно літературних даних, для Al(III) це 6,5-7,5; для Fe(III) – 6,5 [89]) арсенати будуть видалятися шляхом сорбції на поверхні гідроксидів, а при інших рН основним процесом буде утворення нерозчинних арсенатів.

Висновки до розділу 3

За результатами проведеного теоретичного обґрунтування вибору сорбуючих матеріалів для деарсенізації водних середовищ шляхом аналізу розчинності ряду арсенатів можна зробити наступні висновки:

- розчинність арсенатів феруму, алюмінію, мангану та кальцію суттєво залежить від рН. Розчинність досліджених арсенатів за $\text{pH} < 4$ зростає в ряді $\text{FeAsO}_4 - \text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{AlAsO}_4 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$. При $\text{pH} > 4$ залежність змінюється і розчинність зростає в ряді $\text{FeAsO}_4 - \text{AlAsO}_4 - \text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$;
- FeAsO_4 є найменш розчинним серед розглянутих арсенатів у всьому діапазоні рН;
- розчинність FeAsO_4 стає більшою за ГДК по арсену тільки за рН 6 та нижче. Для арсенату алюмінію ця межа зсувається в лужне середовище (близько рН 9), а для арсенатів мангану та кальцію залишкова розчинність значно перевищує максимально допустимий вміст арсену у питній воді;
- оскільки, зазвичай, рН природних вод знаходиться в межах 6,5-8,5, то використання залізовмісних сорбентів теоретично дозволяє досягнути та перевищити нормативно необхідну ефективність очищення води;
- щоб досягнути нижчий за ГДК вміст арсену у воді, що очищується, необхідною є концентрація іонів Fe(III) більше ніж $4,32 \cdot 10^{-14}$ моль/дм³, яка є не значною і легко досягається і, навіть, перевищується при використанні залізовмісних коагулянтів та сорбентів.
- з точки зору розчинності, видалення сполук арсену з водного середовища доцільно здійснювати залізовмісними реагентами за високих рН.

Результати досліджень даного розділу приведено в наступних публікаціях:

1. **Litynska M.**, Tolstopalova N., Astrelin I. (2017) Neutralization of arsenic pollutants, contained in natural waters: The theoretical analysis of solubility of some arsenates and optimization of the processes. J. Water Environ. Nanotechnol., 2(1), 1-8.

2. **Litynska M.**, Tolstopalova N., Astrelin I. (2016). Neutralization of arsenic pollutants of natural waters by converting them into insoluble form. Proceedings of IWA Specialist Conference «Advances in particle science and separation: Meeting tomorrow's challenges», Oslo, Norway, 435-437.

РОЗДІЛ 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ СОРБУЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ

Згідно розрахунків, наведених у розділі 3, найбільш перспективним є використання сполук феруму(III) як сорбентів, що з точки зору теоретичної можливості досягнення ступеня деарсенізації гарантує виконання нормативних вимог до якості води. Також теоретично можливим, хоча і менш ефективним є використання сполук алюмінію.

У розділі розглянуто ефективність різних алюміній- та ферумвмісних матеріалів щодо видалення сполук арсену з водних розчинів.

4.1 Видалення сполук арсену з водного середовища оксидами і гідроксидами заліза та алюмінію

Сполуки заліза та алюмінію широко застосовуються як сорбенти для видалення арсеновмісних речовин з природних вод. Використані в цьому підрозділі порошкові сорбенти (Fe_2O_3 , Al_2O_3 і $\text{Al}(\text{OH})_3$) є комерційними реагентами, а не синтезованими у лабораторії зразками.

Доза сорбенту $0,25 \text{ г/дм}^3$. Для досліджень була обрана доза значно нижча за раціональну, що дає можливість за однакових доз порівнювати сорбенти з різною (особливо з вищою) ефективністю. У якості модельної води виступали розчини Na_2HAsO_4 та Na_3AsO_3 в дистильованій воді з вихідною концентрацією As 500 мкг/дм^3 та pH 6,23 та 6,22 відповідно. Сорбція здійснювалась на приладі для стряхування АВУ 6С. В Таблиці 4.1 наведено залежність залишкової концентрації As (C_{As} , мкг/дм^3) та ступеня видалення (X, %) від часу сорбції для Fe_2O_3 .

Як видно з Таблиці 4.1, максимальний ступінь видалення тривалентного арсену досягає 84,0% за часу сорбції 120 хв, тоді як ступінь видалення п'ятивалентного арсену за той самий час лише 54,7%. Тобто, сорбція сполук As(III) відбувається краще, ніж As(V) при використанні як сорбенту – Fe_2O_3 .

Таблиця 4.1

Сорбція As(V) та As(III) на Fe₂O₃

τ, хв	C ₀ (As(V))=500 мкг/дм ³			C ₀ (As(III))=500 мкг/дм ³		
	pH	C _{As} , мкг/дм ³	X, %	pH	C _{As} , мкг/дм ³	X, %
0	6,23	500	0,0	6,22	500	0,0
5	6,66	353	29,3	6,73	160	68,0
10	6,75	333	33,3	6,51	300	40,0
20	6,68	333	33,3	6,80	187	62,7
40	6,66	320	36,0	6,65	187	62,7
90	6,57	287	42,7	6,35	113	77,3
120	6,58	227	54,7	6,59	80,	84,0

У Таблиці 4.2 наведено залежність залишкової концентрації As (C_{As}, мкг/дм³) та ступеня видалення (X, %) від часу сорбції для порошкового Al₂O₃ за умов сорбції аналогічних до попередньому експерименту.

Таблиця 4.2

Сорбція As(V) та As(III) на Al₂O₃

τ, хв	C ₀ (As(V))=500 мкг/дм ³			C ₀ (As(III))=500 мкг/дм ³		
	pH	C _{As} , мкг/дм ³	X, %	pH	C _{As} , мкг/дм ³	X, %
0	6,23	500	0,0	6,22	500	0,0
5	6,63	460	8,00	6,84	273	45,33
10	6,43	500	0,00	6,70	280	44,00
20	6,50	473	5,33	6,82	307	38,67
40	6,62	413	17,33	6,51	293	41,33
90	6,60	300	40,00	6,51	153	69,33
120	6,99	260	48,00	6,78	220	56,00

Згідно Таблиці 4.2, максимальний ступінь видалення тривалентного арсену досягає 69,3% за часу сорбції 90 хв, тоді як ступінь видалення п'ятивалентного арсену за 120 хв лише 48,0%. Тобто, сполуки As(III) сорбуються краще на Al₂O₃, ніж сполуки As(V).

У Таблиці 4.3 вказано вплив часу сорбції на залежність залишкової концентрації As (C_{As}, мкг/дм³) та ступеня видалення (X, %) для порошкового Al(OH)₃.

Як видно з Таблиці 4.3, за часу сорбції 90 хв ступінь видалення тривалентного арсену досягає 40,0%, тоді як ступінь видалення п'ятивалентного арсену за той самий час лише 18,7%.

Сорбція As(V) та As(III) на Al(OH)₃

τ, хв	C ₀ (As(V))=500 мкг/дм ³			C ₀ (As(III))=500 мкг/дм ³		
	pH	C _{As} , мкг/дм ³	X, %	pH	C _{As} , мкг/дм ³	X, %
0	6,23	500	0,0	6,22	500	0,0
5	6,60	487	2,7	6,26	500	0,0
10	6,62	500	0,0	6,37	267	46,7
20	6,70	487	2,7	6,28	267	46,7
40	6,64	460	8,0	6,53	320	36,0
90	6,74	407	18,7	6,57	300	40,0
120	6,46	480	4,0	6,55	280	44,0

Тобто, сорбція сполук As(III) відбувається краще, ніж As(V) при використанні як сорбенту – Al(OH)₃.

З Таблиць 4.1-4.3 видно, що Fe₂O₃ порівняно з Al₂O₃ значно краще видаляє сполуки арсену з водного середовища, особливо As(III) (ступінь видалення досягає 84% за початкової концентрації 500 мкг As/дм³).

Згідно довідникових даних [57], ферум (III) арсенат є значно менш розчинним, ніж алюміній арсенат (-lg ДР(AlAsO₄) = 15,80; -lg ДР(FeAsO₄) = 20,24), що робить використання ферумвмісних коагулянтів та сорбентів перспективнішим за використання алюмініївмісних коагулянтів та сорбентів. Також суттєвою перевагою є те, що за даними [89], ферум (III) гідроксид сорбує арсенат-іони майже в два рази краще, ніж алюміній гідроксид і утримує їх міцніше.

Отже, використання залізооксидних сорбентів для видалення арсену з природних вод є доцільним, оскільки Fe₂O₃ виявляє здатність щодо вилучення As, але Fe₂O₃ за досліджених доз та умов не дає змогу зменшити вміст As у воді до допустимого рівня, тому необхідним є подальше дослідження синтезів сорбентів, які містять сполуки Fe₂O₃.

З метою здешевлення виробництва сорбційних матеріалів доцільним є використання відходів у якості сировини, а саме: червоного шламу, відходів металургійних виробництв та інших ферумімісних шлаків і шлаків.

4.2 Сорбція арсеновмісних речовин на червоному шламі та сорбційних матеріалах на його основі

Внаслідок значної кількості компонентів, що входять до складу червоного шламу, у процесі вилучення арсеновмісних поліутантів на червоному шламі та сорбційних матеріалах на його основі перебігає велика кількість реакцій, які не завжди сприяють видаленню з водної фази розчинених сполук арсену. Згідно [71], для червоного шламу є характерними домішки сполук арсену 100-1000 мг As/кг, причому 70-90% арсену знаходиться у формі малорозчинних сполук. Домішки арсену можуть під час переробки червоного шламу на сорбенти переходити в інші форми чи неповністю видалятися та згодом спричинювати вторинне забруднення води при використанні цих сорбентів для цілей водоочищення.

Зразки червоного шламу та порошкових сорбентів на його основі було надано асистентом кафедри ТНР, В та ЗХТ Кириєм С.О.

Результати дослідження вторинного забруднення води сполуками As для червоного шламу та сорбційних матеріалів на його основі наведено у Таблиці 4.4. Доза сорбенту - $0,25 \text{ г/дм}^3$. В якості водної фази виступала дистильована вода. Час контакту становив 40 хв. У таблиці 4.4 наведено умови синтезу сорбентів і величину вторинного забруднення у перерахунку на мкг As/дм^3 (перерахунок здійснювався за калібрувальним графіком).

Сполуки As можуть потрапляти до складу червоного шламу внаслідок наявності домішок арсеновмісних мінералів у рудах, що поступають на виробництво.

Як видно з Таблиці 4.4, доцільним є використання лише зразків №2 і №4, оскільки вони майже не спричиняють вторинне забруднення. Інші досліджені зразки є менш придатними та їх використання для видалення арсеновмісних поліутантів як з природних, так і зі стічних вод не є доцільним, внаслідок сильного вторинного забруднення.

Таблиця 4.4

**Вторинне забруднення води сполуками As в результаті використання
червоного шламу та сорбентів на його основі**

№ п/п	Співвідношення червоного шламу та кислоти	Умови термообробки	Інші відомості	C_{As} , мкг/дм ³
1	-	-	Червоний шлам	73
2	1:1	t=250°C; τ =30 хв	HCl 5%	0
3	2:1	t=250°C; τ =30 хв	HCl 5%	67
4	1:1	t=150°C; τ =60 хв	HCl 5%	13
5	2:1	t=250°C; τ =30 хв	H ₂ SO ₄ 16,5%;	73
6	2:1	t=250°C; τ =30 хв	ЧШ+NaOH (10%); промитий 500 см ³ води	80
7	1:2	t=250°C; τ =30 хв	ЧШ+NaOH (10%); промитий 1500 см ³ води; H ₂ SO ₄ 16,5%	47

У Таблиці 4.5 наведено результати сорбції As(V) і As(III) на матеріалах №2 і №4 за дози сорбенту 0,25 г/дм³. У якості модельної води виступали розчини Na₂HAsO₄ (з вмістом As 500 мкг/дм³) та Na₃AsO₃ (з концентраціями As 200 та 500 мкг/дм³) у дистильованій воді.

Таблиця 4.5

**Видалення А (V) та As(III) з водного середовища за допомогою
сорбентів на основі червоного шламу**

τ , хв	Зразок №2 ЧШ:K=1:1; t=250°C; τ =30 хв						Зразок №4 ЧШ:K=1:1; HCl 5%; t=150°C; τ =60 хв			
	$C_{As(V)}$, мкг/дм ³	X, %	$C_{As(III)}$, мкг/дм ³	X, %	$C_{As(III)}$, мкг/дм ³	X, %	$C_{As(V)}$, мкг/дм ³	X, %	$C_{As(III)}$, мкг/дм ³	X, %
0	500	0,0	500	0,0	200	0,0	500	0,0	500	0,00
5	193	61,3	227	54,7	160	20,0	500	0,0	933	-
10	227	54,7	220	56,0	200	0,0	487	2,7	880	-
20	213	57,3	187	62,7	127	36,7	467	6,7	953	-
40	207	58,7	173	65,3	127	36,7	493	1,3	653	-
90	140	72,0	167	66,7	160	20,0	447	10,7	473	5,33

Сорбент №4 продемонстрував незадовільні результати як для As(V) (максимальний ступінь вилучення 10,7% за тривалості сорбції 90 хв при початковій концентрації 500 мкг As/дм³ і дозі сорбенту 0,25 г/дм³), так і у випадку As(III) (максимальний ступінь вилучення 5,3% за тривалості сорбції 90 хв при початковій концентрації 500 мкг As/дм³ і дозі сорбенту 0,25 г/дм³).

Сорбент №2 продемонстрував кращі результати, а саме: максимальний ступінь вилучення 72,0% за тривалості сорбції 90 хв при початковій концентрації 500 мкг As(V)/дм³ і дозі сорбенту 0,25 г/дм³, 66,7% за тривалості сорбції 90 хв при початковій концентрації 500 мкг As (III)/дм³ та 36,7% за тривалості сорбції 20 хв при початковій концентрації 200 мкг As (III)/дм³.

Але сорбент №2 за досліджених умов не дозволяє зменшити вміст сполук арсену у воді до значення нижчого за нормативне. У випадку більших доз сорбенту або динамічного режиму сорбції (пропускання розчину через колонку заповнену сорбентом) ступінь вилучення може змінитись.

Внаслідок багатокомпонентності червоного шламу, в процесі сорбції може відбуватися велика кількість реакцій (хемосорбція на сполуках феруму, алюмінію, титану тощо; реакції обміну; процеси десорбції і розчинення та багато інших), деякі з яких перебігають зі зміною рН. У Таблиці 4.6 наведена залежність рН системи «дистильована вода/червоний шлам» від часу контакту для дози сорбенту 0,25 г/дм³.

Таблиця 4.6

Вплив часу контакту на рН системи дистильована/вода-червоний шлам (зразок №1)

τ, хв	0	5	10	15	40	90	1440
рН	6,3	7,05	7,07	7,07	7,07	7,07	7,69

Як видно з Таблиці 4.6, за 24 години рН системи дистильована вода-червоний шлам зростає до 7,69, але в період з 10 до 90 хв рН не змінюється, причому відразу після внесення червоного шламу рН суспензії швидко зростає, що може бути пояснено лужною реакцією самого червоного шламу.

Підготовка червоного шламу. Внаслідок значної кількості компонентів, що входять до складу червоного шламу, у процесі вилучення арсеновмісних поллютантів на червоному шламі та сорбційних матеріалах на його основі перебігає велика кількість реакцій, які не завжди сприяють видаленню з водної фази розчинених сполук арсену (навпаки можливими є розчинення та десорбція арсеновмісних сполук).

Оскільки червоний шлам дає досить сильне вторинне забруднення сполуками As, що унеможлиблює адекватну оцінку його сорбційних властивостей, то необхідним є його відмивання або активування. Здійснено відмивання чотирьох зразків в динамічному режимі (1 дин, 2 дин, 3 дин, 4 дин) та п'ятих у статичному (1 стат, 2 стат, 3 стат, 4 стат, 5 стат). Всі відмивання здійснювались за кімнатної температури. Склад робочих розчинів та тривалість замочування для кожного зразка наведено в Таблиці 4.7.

Таблиця 4.7

Умови відмивання зразків червоного шламу

Назва зразка	Умови відмивання
1 дин	1 дм ³ дистильованої води
2 дин	0,5 дм ³ 0,1 М розчину HCl, 1 дм ³ дистильованої води
3 дин	0,5 дм ³ 0,1 М розчину NaOH, 1 дм ³ дистильованої води
4 дин	0,5 дм ³ 0,1 М розчину HCl, 1 дм ³ дистильованої води, 0,5 дм ³ 0,1 М розчину NaOH, 1 дм ³ дистильованої води
1 стат	дистильована вода, 1 доба
2 стат	0,1 М розчин HCl, 1 доба
3 стат	0,1 М розчин NaOH, 1 доба
4 стат	0,1 М розчин HCl, 1 доба, 0,1 М розчин NaOH, 1 доба
5 стат	0,1 М розчин NaOH, 3 доби

Відмивання в статичному режимі здійснювалось шляхом тривалого замочування. Наважка червоного шламу (10 г) поміщалась до конічної колби, куди додавався робочий розчин на певний термін. Далі шлам відфільтровувався на лійці Бюхнера (використано подвійний фільтр «зелена стрічка») та промивався 1 дм³ дистильованої води.

Відмивання в динамічному режимі здійснювалось шляхом промивання наважки червоного шламу (10 г) на лійці Бюхнера 0,5 дм³ робочого розчину з

подальшим промиванням 1 дм³ дистильованої води. Зразки висушено в сушильній шафі за температури 105 °С. У табл. 4.8 наведені назви зразків і величина вторинного забруднення у перерахунку на мкг As/дм³ (перерахунок здійснювався за калібрувальним графіком) для дози сорбентів 0,25 г/дм³ та часу контакту з дистильованою водою 40 хв.

Таблиця 4.8

Вторинне забруднення води сполуками As в результаті використання відмитих зразків червоного шламу

Назва	1 стат	2 стат	3 стат	4 стат	5 стат	1 дин	2 дин	3 дин	4 дин
C, мкг/дм ³	13	13	13	20	20	67	73	67	33

Сполуки As можуть потрапляти до складу червоного шламу внаслідок наявності домішок арсеновмісних мінералів у рудах, що поступають на виробництво і реагентах, які використовують у процесі.

Як видно з Таблиці 4.8, червоний шлам використовувати для видалення сполук арсену з води не доцільно, внаслідок сильного вторинного забруднення, великих обсягів відходів від відмивання шламу та недостатньої ефективності.

4.3 Видалення сполук As(V) з водного середовища синтезованими оксидами і гідроксидами феруму(III)

Як сорбенти використано порошкові гідроксиди та оксиди феруму(III), одержані шляхом осадження 10%-вим розчином NH₄OH з концентрованого розчину FeCl₃ за рН 10 і подальшим висушуванням за 105 °С протягом 10 годин та прожарюванням за відповідних температур протягом однієї години. Доза сорбенту складала 0,25 г/дм³. У якості модельної води виступав розчин Na₂HAsO₄ в дистильованій воді з вихідною концентрацією по As 500 мкг/дм³ та рН 6,23. Сорбція здійснювалась на приладі для стряхування АБУ 6С.

У Таблицях 4.9-4.11 наведено залежність залишкової концентрації As (C_{As}, мкг/дм³) та ступеня видалення (X, %) від часу сорбції для зразків, термооброблених за різних температур.

Сорбція As(V) на сполуках феруму(III) ($T_{\text{терм}}=18-200^{\circ}\text{C}$)

τ , хв	Температура термообробки синтезованих зразків, $^{\circ}\text{C}$											
	18			50			75			90		
	pH	C, мкг/дм^3	X, %	pH	C, мкг/дм^3	X, %	pH	C, мкг/дм^3	X, %	pH	C, мкг/дм^3	X, %
0	6,23	500	0,0	6,23	500	0,0	6,23	500	0,0	6,23	500	0,0
5	6,28	480	4,0	6,28	467	6,7	6,26	420	16,0	6,25	420	16,0
10	6,28	467	6,7	6,29	453	9,3	6,28	367	26,7	6,28	360	28,0
20	6,28	440	12,0	6,31	413	17,3	6,41	253	49,3	6,32	240	52,0
40	6,41	360	28,0	6,34	400	20,0	6,42	233	53,3	6,35	213	57,3
90	6,43	287	42,7	6,36	153	69,3	6,42	20	96,0	6,38	13	97,3
120	6,40	207	58,7	6,39	20	96,0	6,43	0	100,0	6,39	0	100,0
τ , хв	Температура термообробки синтезованих зразків, $^{\circ}\text{C}$											
	105			150			200					
	pH	C, мкг/дм^3	X, %	pH	C, мкг/дм^3	X, %	pH	C, мкг/дм^3	X, %			
0	6,23	500	0,0	6,23	500	0,0	6,23	500	0,0			
5	6,25	413	17,3	6,25	427	14,7	6,25	453	9,3			
10	6,28	360	28,0	6,27	367	26,7	6,27	453	9,3			
20	6,32	247	50,7	6,34	247	50,7	6,33	440	12,0			
40	6,34	227	54,7	6,40	213	57,3	6,40	400	20,0			
90	6,39	133	97,3	6,42	80	84,0	6,41	280	44,0			
120	6,40	0	100,0	6,40	0	100,0	6,42	187	62,7			

Таблиця 4.10

Сорбція As(V) на сполуках термічного розкладу феригідриту ($T_{\text{прож}}=250-500^{\circ}\text{C}$)

τ, хв	Температура термообробки синтезованих зразків, °C								
	250		300		350				
	C, мкг/дм ³	X, %	C, мкг/дм ³	X, %	C, мкг/дм ³	X, %			
0	500	0,0	500	0,0	500	0,0			
5	480	4,0	460	8,0	433	13,3			
10	387	22,7	427	14,7	293	41,3			
20	347	30,7	320	36,0	293	41,3			
40	227	54,7	347	30,7	213	57,3			
90	180	64,0	267	94,7	160	68,0			
120	340	32,0	0	100,0	107	78,7			
τ, хв	Температура прожарювання синтезованих зразків, °C								
	400			450			500		
	pH	C, мкг/дм ³	X, %	pH	C, мкг/дм ³	X, %	pH	C, мкг/дм ³	X, %
0	6,23	500	0,0	6,23	500	0,0	6,23	500	0,0
5	6,24	460	8,0	6,40	460	8,0	6,40	453	9,3
10	6,28	427	14,7	6,55	440	12,0	6,42	427	14,7
20	6,29	387	22,7	6,57	427	14,7	6,46	407	18,7
40	6,28	360	28,0	6,66	393	21,3	6,52	380	24,0
90	6,30	20	96,0	6,67	360	28,0	6,55	313	37,3
120	6,32	0	100,0	6,68	340	32,0	6,58	280	44,0

Таблиця 4.11

Сорбція As(V) на продуктах дегідратації феригідриту ($T_{\text{прож}}=550-900^{\circ}\text{C}$)

τ , хв	Температура прожарювання синтезованих зразків, $^{\circ}\text{C}$											
	550			600			650			700		
	pH	C, мкг/дм^3	X, %	pH	C, мкг/дм^3	X, %	pH	C, мкг/дм^3	X, %	pH	C, мкг/дм^3	X, %
0	6,23	500	0,0	6,23	500	0,0	6,23	500	0,0	6,23	500	0,0
5	6,38	440	12,0	6,39	447	10,7	6,34	307	38,7	6,35	407	18,7
10	6,55	427	14,7	6,54	420	16,0	6,41	207	58,7	6,48	433	13,3
20	6,58	393	21,3	6,58	400	20,0	6,56	280	44,0	6,66	453	9,3
40	6,67	393	21,3	6,66	400	20,0	6,62	253	49,3	6,61	400	20,0
90	6,68	340	32,0	6,69	380	24,0	6,65	300	40,0	6,67	387	22,7
120	6,68	313	37,3	6,71	373	25,3	6,68	260	48,0	6,70	407	18,7
τ , хв	Температура прожарювання синтезованих зразків, $^{\circ}\text{C}$											
	750			800			900					
		C, мкг/дм^3	X, %	pH	C, мкг/дм^3	X, %	pH	C, мкг/дм^3	X, %			
0	6,23	500	0,0	6,23	500	0,0	6,23	500	0,0			
5	6,39	447	10,7	6,73	460	8,0	6,81	480	4,0			
10	6,53	327	34,7	6,70	447	10,7	6,79	460	8,0			
20	6,58	107	78,7	6,28	400	20,0	6,49	453	9,3			
40	6,67	107	78,7	6,22	340	32,0	6,45	427	14,7			
90	6,69	47	90,7	6,20	113	77,3	6,43	240	52,0			
120	6,70	20	96,0	6,17	20	96,0	6,40	93	81,3			

Отже, як видно з Таблиці 4.9, в даному діапазоні температур висушування (18-200°C) при короткотривалій сорбції (до 10 хвилин) найбільшу ефективність демонструють сорбенти прожарені за температур 75°C (26,67% видалення), 90°C (28,0% вилучення), 105°C (28,0% видалення) та 150°C (26,7% видалення), а решта зразків демонструють значно гірші результати (9,3% і нижче).

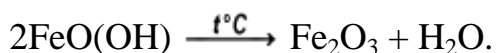
За умови тривалої сорбції (до 120 хвилин) найкращі результати демонструють зразки з наступними температурами прожарювання: 50°C (96,0%), 75°C (100%), 90°C (100%), 105°C (100%), та 150°C (100%), а решта зразків показують гірші результати (84,0% і нижче).

Як відомо, в ході термічної обробки аморфної гідратованої фази мають місце наступні процеси:

- випаровування вільної та фізично-зв'язаної вологи;
- термічний розклад аморфного гідратованого оксиду феруму(III) (200-250 °C):



- термічний розклад оксигідроксиду феруму(III) (500-700 °C):



Тобто, більшість зразків, наведених в Таблиці 4.9, згідно температур термообробки відповідають аморфній гідратованій фазі з різним вмістом вологи, і лише останній зразок (200 °C) входить в діапазон температур перетворення феригідриту в оксигідроксид феруму(III). Саме цим можна пояснити відмінність сорбційної ефективності зразка з температурою прожарювання 200 °C від інших зразків, охарактеризованих в Таблиці 4.9.

Як видно з Таблиці 4.10, в діапазоні температур прожарювання 250-500 °C при короткотривалій сорбції (до 10 хвилин) найбільшу ефективність демонструє сорбент прожарений за температури 350 °C (41,3% очищення), а решта зразків демонструють значно гірші результати (22,7% і нижче).

За умови тривалої сорбції (до 120 хвилин) найкращі результати демонструють зразки з температурами прожарювання 300°C (100%) та 400°C (100%), а решта зразків показують гірші результати (78,7% і нижче).

Як видно з табл. 4.11, в даному діапазоні температур прожарювання (550-900 °C) при короткотривалій сорбції (до 10 хвилин) найбільшу ефективність демонструє сорбент прожарений за температури 750 °C (34,7% очищення), а решта зразків демонструють значно гірші результати (16,0% і нижче). За умови тривалої сорбції (до 120 хвилин) найкращі результати показують зразки з температурами прожарювання 750 °C (96,0%), та 800 °C (96,00), а решта зразків мають значно меншу ефективність (81,3% і нижче).

Сорбенти, висушені за температур від 18 °C до 350°C, мають жовто-оранжево-буре забарвлення, тому вірогідно є феригідритом та $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$, для якого характерне жовтувате забарвлення, а прожарені за вищих температур сорбенти – темно-бордово-оранжеве забарвлення, що дає підстави припустити, що це $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. З підвищенням температури прожарювання спостерігається потемніння зразків, що пояснюється утворенням $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, для якого є характерним темне червонувато-буре забарвлення. Причому, якщо забарвлення зразків прожарених за 400-500 °C між собою відрізняється несуттєво, то 550-900°C є значно темнішими, що свідчить про повніший перебіг перетворення у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Отже, при короткотривалій сорбції (10 хвилин) найбільшу ефективність демонструє сорбент прожарений за 650 °C (58,7% видалення), а решта зразків демонструють значно гірші результати (41,3% і нижче).

За сорбції 40 хвилин найкращий результат спостерігається за температури прожарювання 750 °C (78,7% вилучення), а решта зразків демонструють гірші результати (57,3% і нижче).

За умови тривалої сорбції (120 хвилин) найкращі результати демонструють зразки з наступними температурами прожарювання: 50°C (96,00%), 75 °C (100%), 90 °C (100%), 105°C (100%), 150°C (100%), 300°C

(100%), 400°C (100%), 750°C (96,0%) та 800°C (96,0%), а решта зразків є менш ефективними (81,3% і нижче).

Тобто, найкращі результати у очищенні води від As(V) демонструють зразки аморфного феригідриту та оксигідроксиду феруму(III).

4.4 Видалення сполук As(III) з водного середовища синтезованими оксидами і гідроксидами феруму(III)

Для оцінки якості сорбенту та його сорбційних властивостей необхідно знати, як той чи інший сорбент поводить себе по відношенню не лише до п'ятивалентного арсену, а й до тривалентного, видалення якого є процесом дещо складнішим. З цією метою було обрано декілька зразків для проведення сорбції As(III).

Як сорбенти використано порошкові продукти дегідратації феригідриту, одержані шляхом осадження 10%-вим розчином NH_4OH з концентрованого розчину FeCl_3 за рН 10 і подальшим висушуванням за 105°C протягом 10 годин та прожарюванням за відповідних температур протягом однієї години. У якості модельної води виступав розчин Na_3AsO_3 в дистильованій воді з вихідною концентрацією по As 500 мкг/дм³ та рН 6,01. Як сорбенти було обрано по одному зразку відповідно до кожного діапазону перетворень (температурної обробки), а саме: висушений за 50°C аморфний гідроксид, оксигідроксид феруму(III) (температура прожарювання 400°C) та оксид феруму(III) (температура прожарювання 750°C). Ці зразки є одними з найбільш ефективних у видаленні As(V). Сорбція здійснювалась за дози сорбенту 0,25 г/дм³ на приладі для стряхування АВУ 6С.

У Таблиці 4.12 наведено залежність залишкової концентрації As (C_{As} , мкг/дм³) та ступеня видалення (X, %) від часу сорбції для зразків, прожарених за різних температур (50, 400 та 750°C).

Таблиця 4.12

Сорбція As(III) на продуктах дегідратації аморфного гідроксиду

Температура сушіння 50°C						
τ , хв	5	10	20	40	90	120
pH	5,13	5,29	5,56	5,82	5,35	5,34
C , мкг/дм ³	80,00	60,00	53,33	46,67	66,67	26,67
X, %	84,00	88,00	89,33	90,67	86,67	94,67
Температура прожарювання 400°C						
τ , хв	5	10	20	40	90	120
pH	6,22	6,21	6,23	6,23	6,28	6,29
C , мкг/дм ³	173,33	233,33	140,00	93,33	93,33	73,33
X, %	65,33	53,33	72,00	81,33	81,33	85,33
Температура прожарювання 750°C						
τ , хв	5	10	20	40	90	120
pH	6,12	6,14	6,22	6,23	6,27	6,27
C , мкг/дм ³	200,00	180,00	180,00	240,00	106,67	80,00
X, %	60,00	64,00	64,00	52,00	78,67	84,00

Як видно з Таблиці 4.12, з трьох обраних зразків найбільшу ефективність демонструє зразок, температура прожарювання якого 50 °C (максимальний ступінь видалення As(III) становить 94,67%). Інші зразки демонструють дещо гірші результати (85,33% і нижче).

4.5 Вплив осаджувача на сорбційну ефективність оксигідроксиду феруму(III)

У випадку використання розчину аміаку як осаджувача для одержання оксигідроксиду феруму(III) необхідним є термічний розклад аморфного феригідриту за температур 200-350°C, тоді як при використанні карбаміду можливим є безпосереднє утворення оксигідроксиду феруму(III).

Розчин карбаміду при нагріванні піддається термічному гідролізу з утворенням аміаку та вуглекислого газу. Концентрація утвореного

осаджувача (аміаку) є незначною та дуже повільно зростає при нагріванні, що пояснює особливість осадження.

Згідно [58], не всі солі феруму(III) при термічному гідролізі карбаміду дають продуктом оксигідроксид, так для сульфату феруму(III) характерним є утворення не оксигідроксиду, а гідроксосульфату.

Але при використанні $FeCl_3$ як джерела феруму утворюється саме оксигідроксид:



Для синтезу дрібнодисперсного оксигідроксиду феруму(III) в термостійкий стакан з робочим розчином карбаміду (150 г в 200 см³ дистильованої води), додається 200, 300 або 400 см³ розчину хлориду феруму(III) з концентрацією 0,6 моль/дм³, розчин при постійному перемішуванні нагрівається до температури близько 95°C і кип'ятиться за цієї температури протягом 30 хвилин.

Внаслідок дрібнодисперсності утвореного оксигідроксиду існують труднощі з відділенням твердої фази від рідини внаслідок проходження частинок оксигідроксиду крізь фільтрувальний папір «зелена стрічка». Тому замість відмивання дистильованою водою на лійці Бюхнера було використане відмивання шляхом декантації з подальшим центрифугуванням.

Зразки, де використовувались об'єми хлориду феруму 300 або 400 см³ не вдалося відмити шляхом декантації та відділити центрифугуванням внаслідок дуже малого розміру частинок.

Відцентрифугований зразок було висушено за 105 °C протягом 10 годин, подрібнено та перевірено його сорбційну ефективність по відношенню до As(V). Сорбційний експеримент здійснено за тих же умов, що і досліди в підрозділі 4.3, а саме дозі сорбенту 0,25 г/дм³ та вихідній концентрації арсену 500 мкг/дм³. Вплив часу сорбції на ефективність деарсенізації наведено на Рис. 4.1.

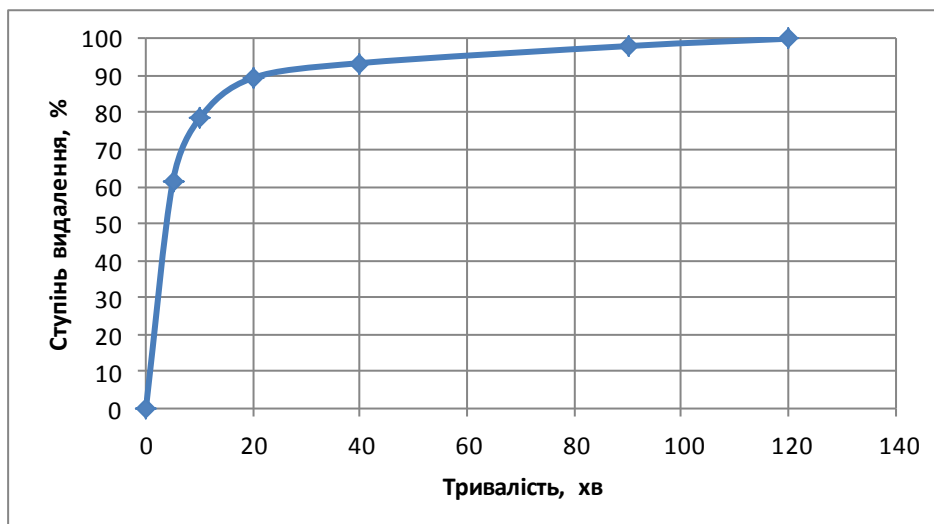


Рис. 4.1 Сорбція As(V) на оксигідроксиді феруму(III).

Як видно з Рис. 4.1, оксигідроксид феруму(III), осаджений з розчину FeCl_3 за рахунок термічного гідролізу карбаміду, демонструє вищу ефективність, ніж зразки оксигідроксиду феруму(III), одержані термічним розкладом феригідриту та, навіть, вищий ступінь видалення арсену, ніж оксидні чи гідроксидні зразки, досліджені у підрозділі 4.3.

Отже, доцільним є використання такого оксигідроксиду феруму(III) як арсенозв'язуючого компоненту.

Висновки до розділу 4

У розділі експериментально встановлено переваги і недоліки різних форм алюміній- та ферумвмісних речовин у видаленні сполук арсену з водного середовища.

Можна зробити наступні висновки:

- сполуки алюмінію недоцільно використовувати для деарсенізації внаслідок їх низької сорбційної ефективності.
- температура термообробки феригідриту значною мірою впливає на сорбцію сполук арсену.
- за умов тривалої сорбції (120 хвилин) As(V) (вихідна концентрація 500 мкг/дм³, доза сорбенту 0,25 г/дм³) найкращі результати демонструють зразки з наступними температурами прожарювання: 50°C (96,00%), 75 °C (100%), 90 °C (100%), 105°C (100%), 150°C (100%), 300°C (100%), 400°C (100%), 750°C (96,00%) та 800°C (96,00%), а решта зразків є менш ефективними (81,33% і нижче).
- оксигідроксид феруму(III), осаджений з розчину FeCl₃ за рахунок термічного гідролізу карбаміду, демонструє вищу ефективність, ніж зразки оксигідроксиду феруму(III), одержані термічним розкладом аморфного гідроксиду та, навіть, вищий ступінь видалення арсену, ніж зразки аморфні гідратовані зразки.
- доцільним є використання такого оксигідроксиду феруму(III) як арсензв'язуючого компоненту.

Результати досліджень даного розділу приведено в наступних публікаціях:

1. **Litynska M.**, Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. (2017). Powder iron-containing adsorbents for arsenic removal: influence of heating. *Process Eng. J.*, 1(2), 68-72.

2. **Літинська М.І.**, Тихонюк О.Ю., Кирій С.О. (2016). Червоний шлам як сорбент очищення води від сполук арсену. Збірник тез доповідей учасників VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 204-205.

3. **Літинська М.І.** (2016). Вплив температури прожарювання на властивості продуктів дегідратації гідроксидів феруму (III). Збірник тез доповідей Наукової конференції молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 46-47.

4. **Litynska M.** (2017). The effect of the drying mode on the selectivity of iron-containing. *Хімія та сучасні технології*. Збірник матеріалів VIII Міжнародної науково-технічної конференції, Дніпро, 97-98.

РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ СТОРОННІХ ІОНІВ НА АДСОРБЦІЮ АРСЕНАТ-ІОНІВ НА ФЕРУМВМІСНИХ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ

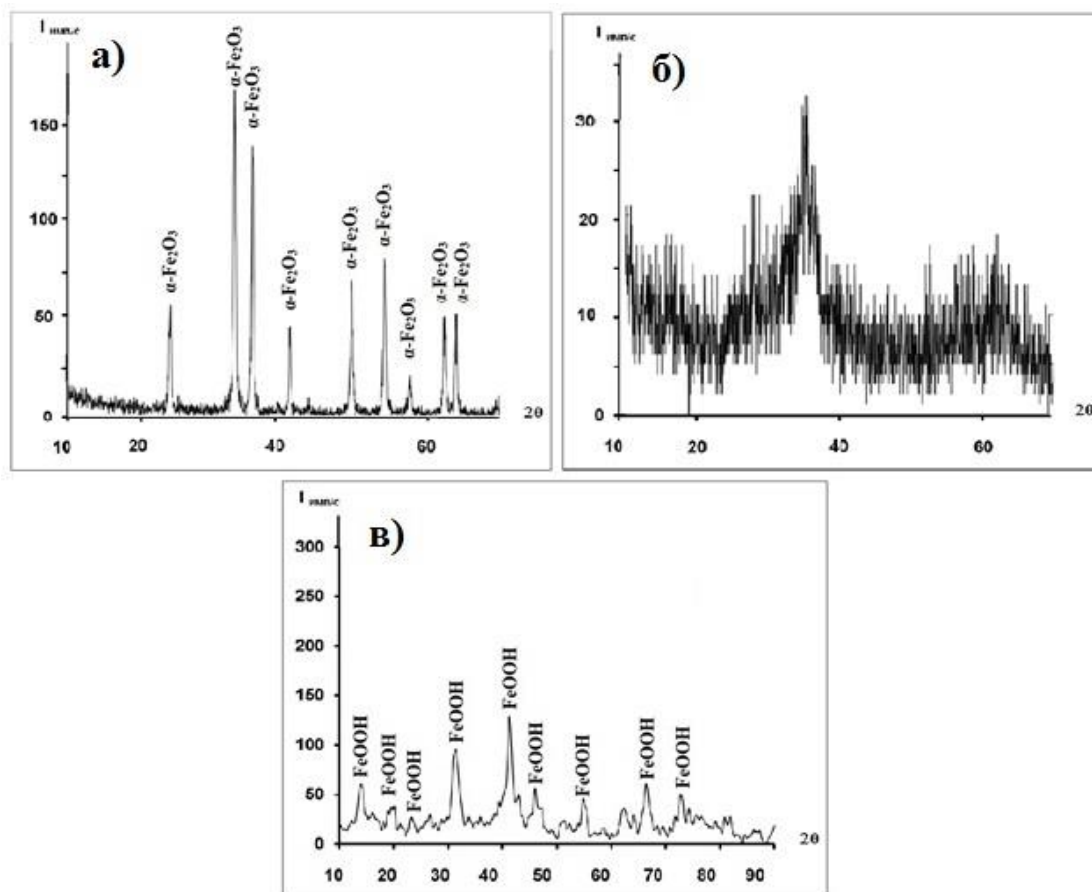
Ферумвмісні адсорбенти є одними з найбільш шароковживаними для очищення води від сполук арсену, оскільки в процесі відбувається іммобілізація арсену у вигляді практично нерозчинних сполук [89]. Доцільність використання саме ферумвмісних адсорбентів розрахунково доведено у розділі 3.

Як природні, так і стічні води мають складну мінеральну композицію, тому дослідження впливу сторонніх іонів є актуальним. У розділі розглянуто вплив аніонів (хлоридів, сульфатів, гідрокарбонатів), катіонів (натрію, кальцію) та рН на адсорбцію арсенату на синтезованих гетиті, гематиті та феригідриті.

У дослідженнях використовувались наступні порошкові ферумвмісні сорбційні матеріали: ферум(III) оксигідроксид FeOOH , осаджений з розчину FeCl_3 методом термічного гідролізу карбаміду, аморфна гідроксидна фаза, одержаний гетерогенним осадженням із концентрованого розчину FeCl_3 розчином аміаку, та ферум(III) оксид $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, одержаний прожарюванням аморфної гідроксидної фази [61-62]. Умови синтезу сорбентів детально розглянуто у Розділі 2.

Структура сорбентів була встановлена рентгенівськими дослідженнями за допомогою дифрактометру Rigaku Ultima IV (рис. 5.1). Рис. 5.1а показує чіткі піки, що відповідають кристалічній фазі $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, тобто зразок є синтетичним гематитом. Відсутність чітко виражених піків на рис. 5.1б підтверджує, що цей сорбент дійсно складається з аморфної гідроксидної сполуки. На рис. 5.1в спостерігаються піки, що відповідають FeOOH , отже, цей ферумвмісний сорбційний матеріал є синтетичним гетитом.

Саме такі сполуки феруму(III), як гідроксид, оксид та оксигідроксид є часто використовуваними компонентами різноманітних сорбентів як у вигляді самостійних речовин, так і в нанесеному стані. Тому доцільно досліджувати вплив сторонніх йонів саме на ці сполуки. Для зручності експерименту ці ферумвмісні сорбційні матеріали використовувались у порошковому вигляді.



а) оксидний сорбент ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); б) гідроксидний сорбент (аморфний гідроксид феруму); в) оксигідроксидний сорбент (FeOOH)

Рис. 5.1 Дифрактограми досліджуваних ферумвмісних сорбційних матеріалів.

Як джерело As(V) було використано сіль $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma) з чистотою, згідно сертифікату якості, 99,5%. Сорбційні дослідження проведено для розчинів з вмістом As(V) 2000 мкг/дм^3 . Адсорбція здійснювалась в об'ємі розчину 200 см^3 . Раціональну дозу сорбентів обрано за рН модельного розчину 7. Дози сорбенту (порошкового оксигідроксиду)

становили 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35 г/дм³ за тривалості адсорбції на шейкері – 120 хвилин.

Раціональною дозою, що дозволяє очистити розчин арсенату з концентрацією 2000 мкг As(V)/дм³ до концентрацій нижче нормативних, встановлено 0,3 г/дм³. Але подальші дослідження здійснювались за дози сорбенту нижчої за раціональну (0,25 г/дм³) для можливості спостереження позитивного впливу сторонніх іонів та рН.

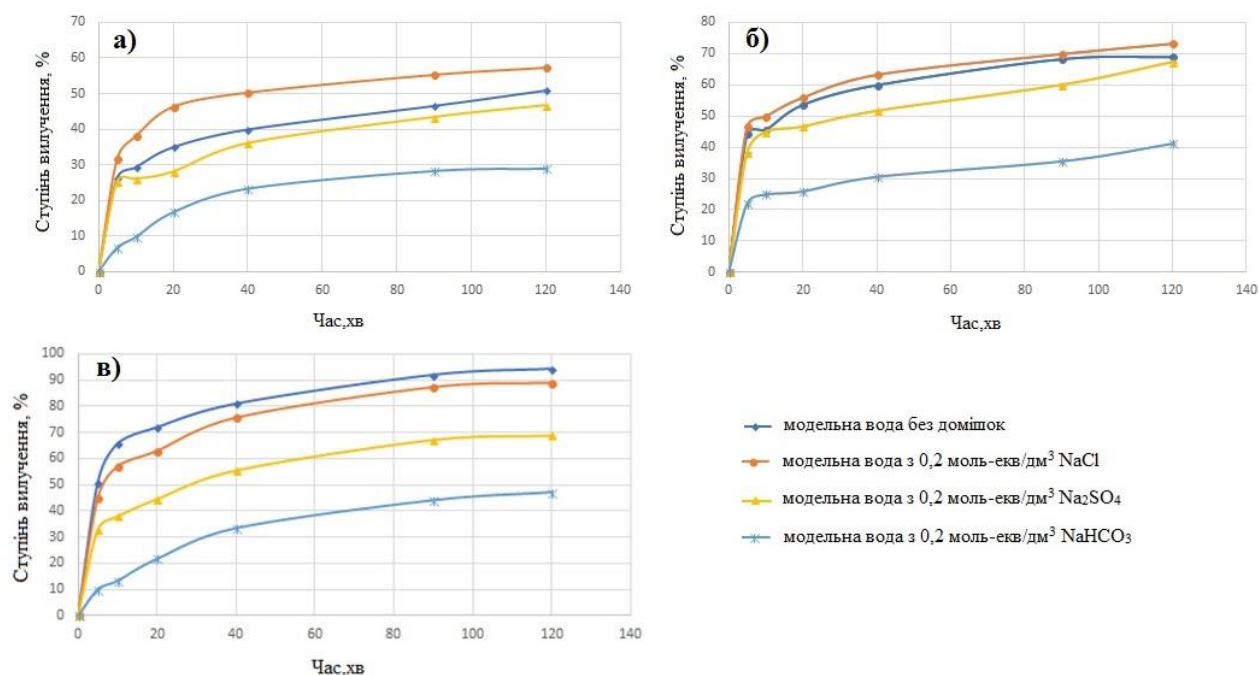
5.1 Вплив деяких аніонів

Досліджено вплив сторонніх аніонів (хлоридів, сульфатів і гідрокарбонатів) та катіонів (натрію та кальцію) на сорбцію As(V) з водного середовища. Для цього було використано модельні води з вмістом арсену (у вигляді арсенату) 2000 мкг/дм³ і вмістом солей 0,2 моль-екв/дм³ (рН розчину становив 7). Модельні розчини було приготовано на дистильованій воді, рН доведено до потрібного значення за допомогою 0,1 М розчинів HCl або NaOH. Доза сорбенту – 0,25 г/дм³. Тривалість адсорбції на шейкері становила 5, 10, 20, 40, 90, 120 хв. Також було досліджено вплив рН на сорбцію для оксигідроксидного сорбційного матеріалу (FeOOH). Готувались аналогічні модельні води з іншими значеннями рН: 6; 7 та 8.

Вміст арсену у фільтраті після сорбції визначався фотометрично у вигляді синього розчину продукту відновлення арсеномолібденової гетерополікислоти. Детальна методика визначення наведена в Розділі 2.

На рис. 5.2 наведено залежності, які ілюструють вплив сторонніх аніонів на ефективність адсорбції.

Отже, з наведених графіків, можна підсумувати, що для таких ферумвмісних матеріалів, як α -Fe₂O₃ та аморфний гідроксидний сорбент, хлориди мають позитивний вплив на процес видалення арсенат-іонів з модельної води, а сульфат- та гідрокарбонат-іони демонструють негативний ефект.



а) оксидний сорбент (α -Fe₂O₃); б) гідроксидний сорбент (аморфний гідроксид феруму); в) оксигідроксидний сорбент (FeOOH)

Рис. 5.2 Вплив аніонів на адсорбцію арсенат-іонів з модельних розчинів.

А у випадку ферум(III) оксигідроксиду FeOOH ступінь видалення As(V) з модельної води без сторонніх домішок є максимальним, а хлорид-, сульфат- та гідрокарбонат-іони показують негативний вплив на ефективність сорбції. Але навіть за наявності хлорид- чи сульфат-іонів цей сорбент демонструє набагато вищу ефективність видалення арсенатів ніж α -Fe₂O₃ та аморфний гідроксидний сорбенти в аналогічних умовах. А вплив заважаючих іонів можна легко нівелювати збільшенням дози сорбенту.

Спостерігається схожість впливу сторонніх аніонів у випадку оксидного та гідроксидного ферумвмісних сорбційних матеріалів, що може бути пояснено схожістю методів синтезу цих зразків.

Одним з можливих пояснень позитивного ефекту хлорид-іонів на адсорбцію арсенат-іонів на α -Fe₂O₃ та аморфному гідроксиді є сольватаційні процеси. Загальновідомо, що у випадку коагуляції, додавання електроліту (зазвичай NaCl) до розчину ферумвмісного коагулянту, значною мірою

інтенсифікує процес очищення. Оскільки досліджувані оксидний та гідроксидний ферумвмісні сорбційні матеріали близькі за своєю хімічною будовою до утвореної в процесі коагуляції аморфної гідроксидної фази, то можливим є перебіг подібних сольватаційних процесів.

Також ймовірною присутня участь Cl^- у іонообмінних процесах, тобто здійснюється заміна OH^- на Cl^- , в результаті чого інші OH^- -групи підвищують свою реакційну здатність внаслідок послаблення зв'язків Fe-O .

Негативний вплив сульфат-аніону може бути пояснено двозарядністю та більшими розмірами цього аніону, тобто один іон може блокувати підхід арсенатів до двох груп OH^- .

Можливою причиною негативної дії гідрокарбонат-іонів може виступати їх часткове перетворення в карбонат-іони, які теж є двозарядними та більшими за розмірами, ніж хлорид-іони. Також можливим є блокування поверхні сорбенту утвореними малорозчинними карбонатами.

Також було досліджено вплив рН на адсорбцію арсенат-іонів для ферумвмісних сорбційних матеріалів за умови наявності у модельній воді різних домішок, в даному випадку – NaCl , Na_2SO_4 , NaHCO_3 . Оскільки у випадку всіх досліджених матеріалів (оксидного, гідроксидного та оксигідроксидного) спостерігаються схожі закономірності, то доцільно навести результати тільки для найефективнішого сорбенту – ферум(III) оксигідроксиду FeOOH (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Вплив рН на адсорбцію арсенату на FeOOH у присутності аніонів

Параметр	Хлориди			Сульфати			Гідрокарбонати		
рН вихідної води	6,0	7,0	8,0	6,0	7,0	8,0	6,0	7,0	8,0
рН після сорбції	6,1	6,5	6,8	6,0	6,4	6,7	6,9	7,4	8,3
Ступінь видалення As(V) , %	74	76	77	56	56	56	41	19	10

З таблиці 5.1 видно, що при збільшенні рН у випадку модельної води з NaCl ступінь видалення арсенат-іонів з водного середовища зростає, а саме

підвищення рН від 6,0 до 8,0 покращує ефективність видалення на 3%, але ця незначна відмінність може частково пояснюватись похибкою експерименту. А у випадку модельної води з Na_2SO_4 , рН зовсім не впливає на сорбційні видалення арсенат-іонів з водного середовища. Тобто хлориди та сульфати чинять стабільний вплив на адсорбцію арсенат-іонів в діапазоні рН 6-8.

У свою чергу ефективність адсорбції арсенат-іонів у присутності NaHCO_3 значною мірою залежить від рН, а саме, зі зменшенням рН збільшується ступінь видалення, що може бути пояснено вуглекислотою рівновагою. За рН 4,4-8,6 у воді в рівноважному стані знаходяться вільна вуглекислота і гідрокарбонати.

Тобто, при переході від рН 8,0 до рН 6,0 у водному розчині зменшується концентрація гідрокарбонат-іонів і зростає вміст вільної вуглекислоти, яка, в свою чергу, може покидати сферу перебігу процесу (у вигляді CO_2) і не перешкоджати адсорбції. При підвищенні рН в системі з'являються карбонат-іони, які чинять більш негативний вплив на процес адсорбції арсенат-іонів, ніж однозарядні гідрокарбонат-іони.

Також вплив природи аніонів на ефективність адсорбції арсенат-іонів на ферумвмісних сорбційних матеріалах частково можна пояснити відмінністю іонної сили розчинів різних аніонів, оскільки іонна сила впливає на константи дисоціації поверхневих ОН-груп оксидів та гідроксидів.

Але проведення дослідження впливу природи сторонніх аніонів на адсорбцію арсенату за умов надлишку фонового електроліту не є доцільним, оскільки висока концентрація електроліту пригнічуватиме адсорбцію арсенат-іонів, цим нівелюючи вплив природи домішок на ефективність адсорбції.

5.2 Вплив деяких катіонів

Порівнювалась ефективність сорбції для модельних вод різних складів (без сторонніх іонів, з концентрацією CaCl_2 0,2 моль-екв/дм³, з вмістом NaCl

0,2 моль-екв/дм³). Доза сорбенту - 0,25 г/дм³. Вміст As(V) у модельних водах становив 2000 мкг/дм³.

На рис. 5.3 наведено вплив сторонніх катіонів на ефективність адсорбції.

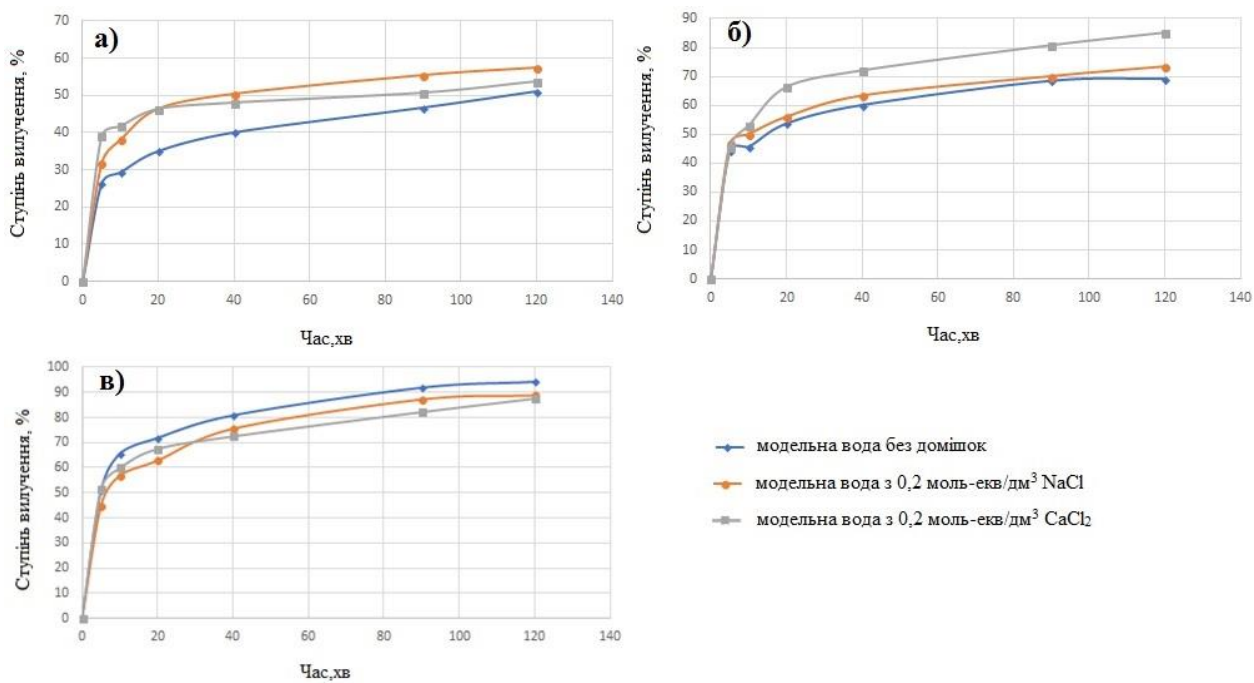


Рис. 5.3 Вплив катіонів на перебіг адсорбції арсена-іонів з модельних розчинів.

Порівнюючи вплив іонів кальцію та натрію, можна побачити схожу тенденцію у випадку сорбційних матеріалів $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і FeOOH . Вірогідно, що іони кальцію на початковому етапі здійснюють менш негативний вплив на ступінь вилучення, ніж іони натрію. Це може пояснюватись можливим утворенням малорозчинного кальцій арсенату. Але у подальшому (після 30 хвилин сорбції) ця закономірність зазнає змін й іони кальцію демонструють більш негативний ефект, порівняно з іонами натрію. Погіршення може бути результатом розчинення утвореного кальцій арсенату, через зменшення вмісту арсенат-іонів у розчині внаслідок сорбції.

Згідно розрахункових даних, ферум(III) арсенат є значно менш розчинним, ніж кальцій арсенат [80, 89]. Тому для підтримання рівноваги відбувається розчинення саме кальцій арсенату. Візуальне зображення механізму цього процесу наведено на Рис. 5.4.

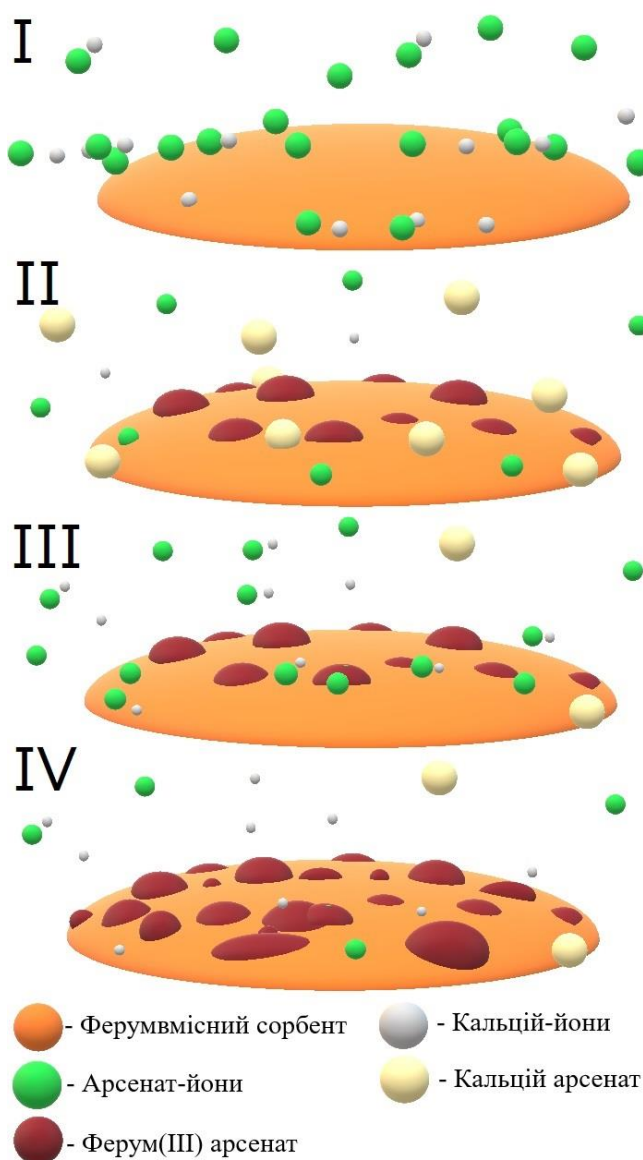


Рис 5.4 Візуальне зображення механізму впливу Ca^{2+} на адсорбцію арсенату на ферумвмісному сорбенті (розчинення кальцій арсенату).

У випадку гідроксидного сорбційного матеріалу іони кальцію збільшують ступінь вилучення приблизно на 12% відносно іонів натрію, що можливо пов'язано з утворенням малорозчинного кальцій арсенату.

На Рис. 5.4 перша стадія ілюструє початок процесу, коли хімічні реакції ще не відбуваються. Друга стадія – хемосорбція арсенату на поверхні ферумвмісного адсорбенту з утворенням практично нерозчинних ферум(III) арсенатів, утворення погано розчинного кальцій арсенату. Третя стадія – розчинення утвореного кальцій арсенату з вивільненням арсенат-іонів. Четверта стадія – хемосорбція вивільнених з кальцій арсенату арсенат-іонів на поверхні адсорбенту з утворенням ферум(III) арсенату.

Іншим поясненням є ймовірне блокування поверхні зерна сорбенту утвореним кальцій арсенатом (Рис. 5.5).

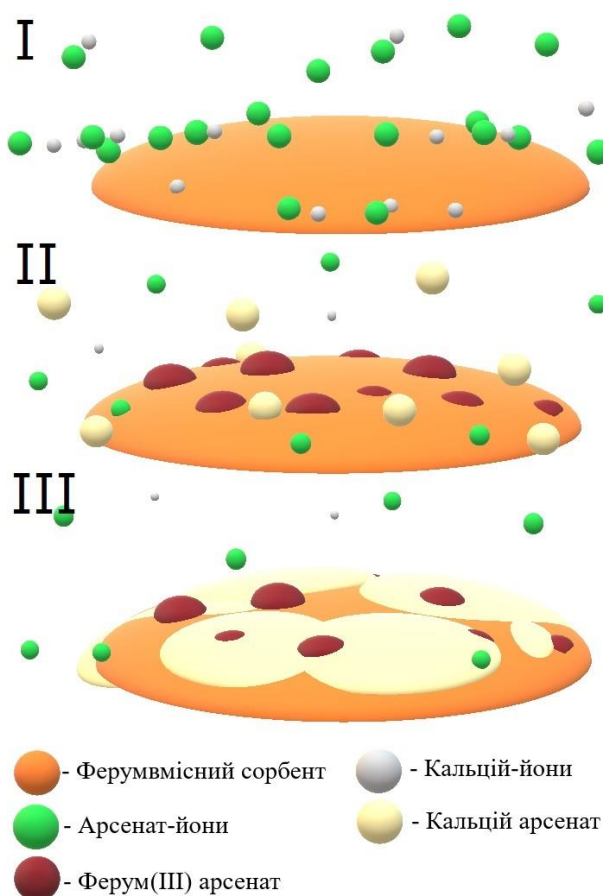


Рис. 5.5 Візуальне зображення механізму впливу Ca^{2+} на адсорбцію арсенату на ферумвмісному сорбенті (блокування поверхні сорбенту).

Рис. 5.5 демонструє інше можливе пояснення впливу кальцій-іонів на адсорбцію. На цьому візуальному зображенні механізму впливу перша стадія – це початок процесу, коли хімічні реакції ще не відбуваються.

Друга стадія – хемосорбція арсенату на поверхні ферумвмісного адсорбенту з утворенням практично нерозчинних ферум(III) арсенатів, утворення погано розчинного кальцій арсенату.

Третя стадія – блокування реакційної поверхні адсорбенту внаслідок осадження утвореного кальцій арсенату на частинці сорбенту.

5.3 Кінетика сорбції арсенат-іонів на ферумвмісних сорбційних матеріалах

Процес адсорбції арсенат-іонів на ферумвмісних сорбційних матеріалах відповідає псевдо-другому порядку, що підтверджує перебіг хемосорбції. Для псевдо-другого порядку характерним є наступне рівняння:

$$\frac{dq}{d\tau} = k \cdot (q_e - q)^2,$$

де k – константа швидкості; q_e – рівноважна питома адсорбція; q – питома адсорбція в момент часу; τ – тривалість адсорбції.

Існує лінеаризована форма цього рівняння, в якій приймається, що питома адсорбція в початковий момент часу дорівнює нулю:

$$\frac{\tau}{q} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{\tau}{q_e}.$$

Лінеаризований графік будується в координатах τ/q та τ .

Константа швидкості (k) та рівноважна питома адсорбція (q_e) знаходяться за допомогою лінеаризованого рівняння псевдо-другого порядку, оскільки коефіцієнт біля змінної відповідає $1/q_e$, а вільний член рівняння дорівнює $1/(k \cdot q_e^2)$.

На рис. 5.6 наведено лінеаризовані залежності псевдо-другого порядку для оксигідроксидного сорбенту.

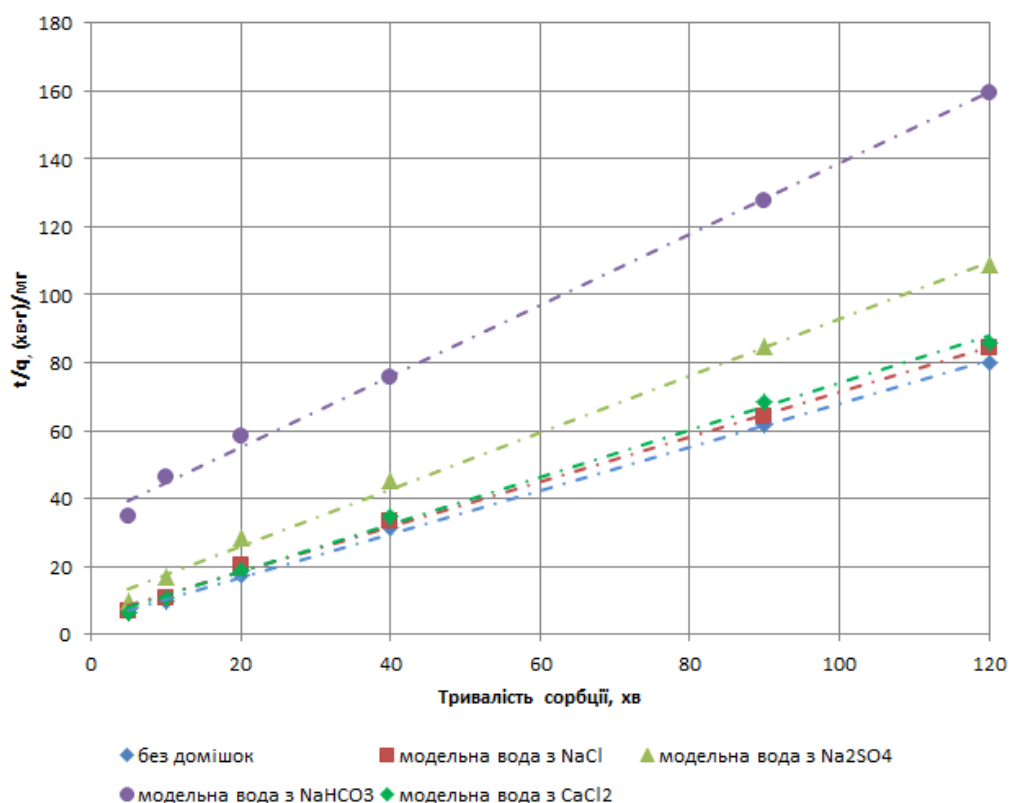


Рис. 5.6 Лінеаризовані залежності псевдо-другого порядку для FeOОН.

Оскільки, у цьому випадку обраховані експериментальні дані дійсно з високою точністю (коефіцієнти детермінації близькі до 1) (Таблиця 5.2) співпадають з проведеними прямими, то це підтверджує псевдо-другий порядок реакції адсорбції арсенат іонів на ферум(ІІІ) оксигідроксиді.

Константи швидкості обраховуються з коефіцієнту та вільного члену лінеаризованої форми рівняння псевдо-другого порядку (Таблиця 5.2).

Таблиця 5.2

Константи швидкості та коефіцієнти детермінації для FeOОН

Модельна вода	Константа швидкості k , г/(мг·хв)	Рівноважна питома адсорбція q_e , мг/г	Коефіцієнт детермінації R^2
Без сторонніх домішок	0,101	1,567	0,999
з NaCl	0,083	1,515	0,998
з Na ₂ SO ₄	0,077	1,192	0,996
з NaHCO ₃	0,032	0,954	0,997
з CaCl ₂	0,108	1,441	0,997

Для всіх трьох перевірених сорбційних матеріалів (оксидний, гідроксидний та оксигідроксидний сорбенти) у випадках всіх досліджених модельних вод спостерігається відповідність адсорбції арсенат-іонів псевдо-другому порядку. На Рис. 5.7 наведено залежності в координатах t/q та t для оксидного (Fe_2O_3) та гідроксидного (аморфний гідроксид феруму) сорбентів.

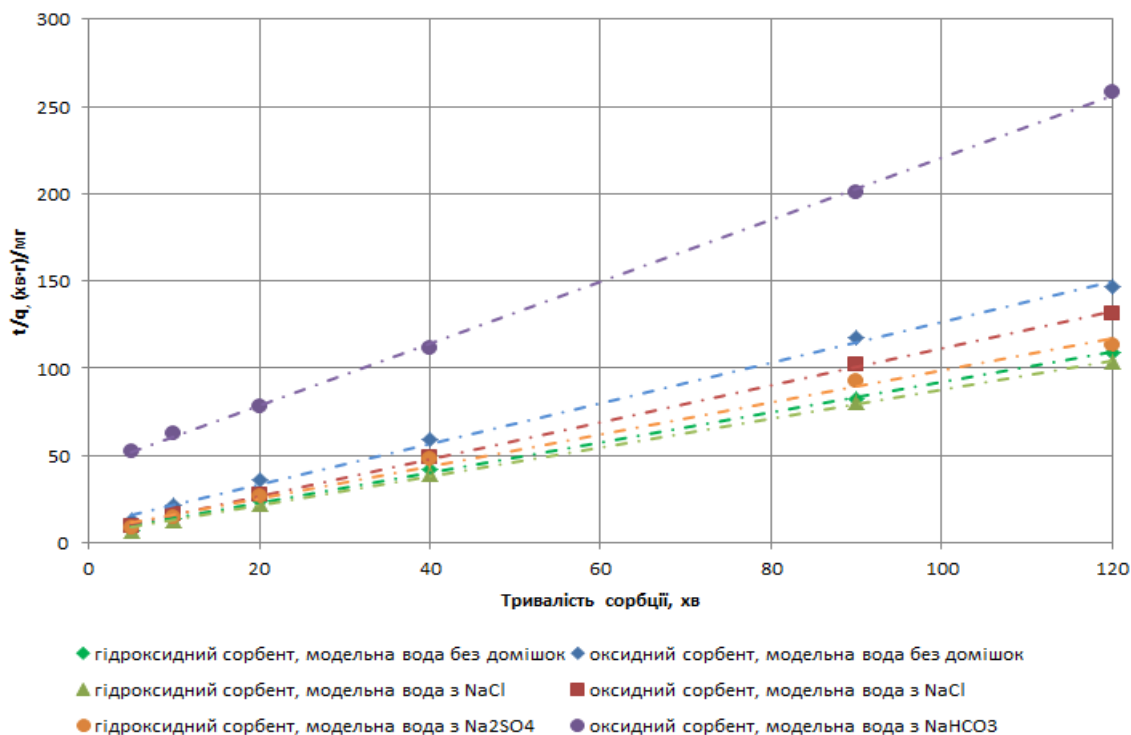


Рис. 5.7 Лінеаризовані залежності псевдо-другого порядку для гідроксидного та оксидного сорбційних матеріалів.

Результати кінетичних розрахунків для ферум(III) оксиду та аморфного гідроксидного сорбенту наведено у Таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

Константи швидкості та коефіцієнти детермінації

Модельна вода	Гідроксидний сорбент			Оксидний сорбент		
	Константа швидкості k , г/(мг·хв)	Рівноважна питома адсорбція q_e , мг/г	Коефіцієнт детермінації R^2	Константа швидкості k , г/(мг·хв)	Рівноважна питома адсорбція q_e , мг/г	Коефіцієнт детермінації R^2
Без сторонніх домішок	0,145	1,154	0,998	0,129	0,861	0,998
3 NaCl	0,152	1,199	0,999	0,195	0,944	0,999
3 Na ₂ SO ₄	0,124	1,085	0,994	0,119	0,783	0,993
3 NaHCO ₃	0,102	0,698	0,990	0,074	0,561	0,999

Розраховані константи швидкості для оксигідроксидного сорбційного матеріалу змінюються у ряді $k_{(\text{без сторонніх домішок})} > k_{\text{NaCl}} > k_{\text{Na}_2\text{SO}_4} > k_{\text{NaHCO}_3}$, що відповідає положенню кривих видалення арсенат-іонів на графіку. Для аморфного гідроксидного ($k_{\text{NaCl}} > k_{(\text{без сторонніх домішок})} > k_{\text{Na}_2\text{SO}_4} > k_{\text{NaHCO}_3}$) та оксидного сорбенту ($k_{\text{NaCl}} > k_{(\text{без сторонніх домішок})} > k_{\text{Na}_2\text{SO}_4} > k_{\text{NaHCO}_3}$) ряди констант швидкості адсорбції арсенату теж загалом відповідають положенню кривих на графіках.

Хоча розраховані константи швидкості у оксидного та гідроксидного сорбційних матеріалів є дещо вищими, ніж у ферум(III) оксигідроксиду, але для останнього характерними є суттєво більші значення рівноважної питомої адсорбції. Тобто, хоча на оксигідроксидному сорбенті видалення арсенат-іонів з водного середовища і відбувається повільніше, але зате з більшою ефективністю.

Висновки до розділу 5

За результатами проведених експериментальних досліджень можна зробити наступні висновки:

- спостерігається схожість впливу сторонніх аніонів у випадку оксидних та гідроксидних ферумвмісних сорбційних матеріалів, що може бути пояснено аналогією методів синтезу цих сорбентів;
- вплив хлоридів є неоднозначним і у випадку ферум(III) оксиду та аморфного гідроксиду відбувається підвищення ефективності адсорбції арсенату. Можливим поясненням позитивного впливу хлорид-іонів є участь Cl^- у іонообмінних процесах, тобто за рахунок заміни OH^- на Cl^- , в результаті чого інші OH -групи підвищують свою реакційну здатність внаслідок послаблення зв'язків Fe-O ;
- сульфати та гідрокарбонати суттєво погіршують видалення арсенат-іонів для всіх досліджених ферумвмісних сорбційних матеріалів. Негативний вплив сульфат-аніону може бути пояснено двозарядністю та більшими розмірами цього аніону, тобто один іон може блокувати підхід арсенатів до двох груп OH . Можливою причиною негативної дії гідрокарбонат-іонів є їх часткове перетворення в карбонат-іони, які теж є двозарядними та більшими за розмірами, ніж хлорид-іони;
- в діапазоні рН модельної води від 6 до 8 вплив хлоридів та сульфатів практично не змінюється, тоді як зі зростанням рН присутність гідрокарбонатів значно погіршує процес. Отже, хоча високі концентрації сульфатів та гідрокарбонатів є небажаними в воді, що очищується від сполук арсену за допомогою

ферумвмісних адсорбентів, але негативний вплив цих іонів може бути нівельовано підвищенням дози сорбенту;

- присутність CaCl_2 має позитивний (у випадку оксидного та гідроксидного сорбентів) та слабо-негативний (у випадку ферум(III) оксигідроксиду) вплив на ефективність адсорбції арсенат-іонів. Запропоновано можливі механізми впливу сполук кальцію на адсорбцію арсенат-іонів на ферумвмісних сорбційних матеріалах.

Результати досліджень даного розділу приведено в наступних публікаціях:

1. **Літинська М.І.**, Толстопалова Н.М., Астрелін І.М., Петрус Н.В. (2019). Вплив сторонніх іонів на адсорбцію арсенату на ферум(III) оксидах і гідроксидах. Питання хімії та хімічної технології, 3, 22-29.
2. Петрус Н.В., **Літинська М.І.** (2018). Вплив сторонніх іонів на адсорбцію As(V) із водного середовища. Збірник тез доповідей учасників VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 175.
3. Петрус Н.В., **Літинська М.І.**, Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2018). Вплив хлорид-іонів на сорбційне вилучення As(V) з водного середовища. Збірка матеріалів II Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення», Київ, 73-75.

РОЗДІЛ 6. СУСПЕНЗІЙНІ ТА ВУГІЛЬНІ ФЕРУМВМІСНІ СОРБЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

6.1 Вугільні адсорбенти

Використання гранульованих чи зернистих адсорбентів є більш зручним, ніж порошкових, оскільки вони легше відокремлюються від води. Але малорозчинні арсенати феруму, алюмінію або мангану можуть блокувати реакційну поверхню, внаслідок чого адсорбційна здатність матеріалу всередині гранул не може бути використана. Таким чином, дешевий і високопористий носій, наприклад активоване вугілля, є хорошим рішенням цих проблем.

Для синтезу ФСМ на основі активованого вугілля було обрано наступні марки активованого вугілля: БАУ, КАУ, Filtrasorb F300 та Filtrasorb F400. Мікроскопія модифікованих ферум(III) оксигідроксидом активованих вуглів наведена на Рис. 6.1.



Рис. 6.1 Стереомікроскопія зразків ФСМ на основі активованого вугілля.

Детально методику синтезу модифікованих активних вуглів було наведено у Розділі 2.

Як видно з результатів мікроскопії поверхні зерен вуглів помітно змінили своє забарвлення з чорного на бурувате, що може пояснюватись саме осадженням на вуглі ферум(III) оксигідроксидом.

Усі модифіковані ферум(III) оксигідроксидом активовані вуглі показали схожу ефективність по відношенню до арсенат-іонів (вихідна концентрація арсену 500 мкг/дм^3 , доза сорбенту $0,5 \text{ мг/дм}^3$), зі незначною перевагою зразка на основі БАУ (Рис. 6.2), тобто для модифікування можна використовувати будь-яке наявне активоване вугілля без суттєвої втрати ефективності синтезованого ФСМ.

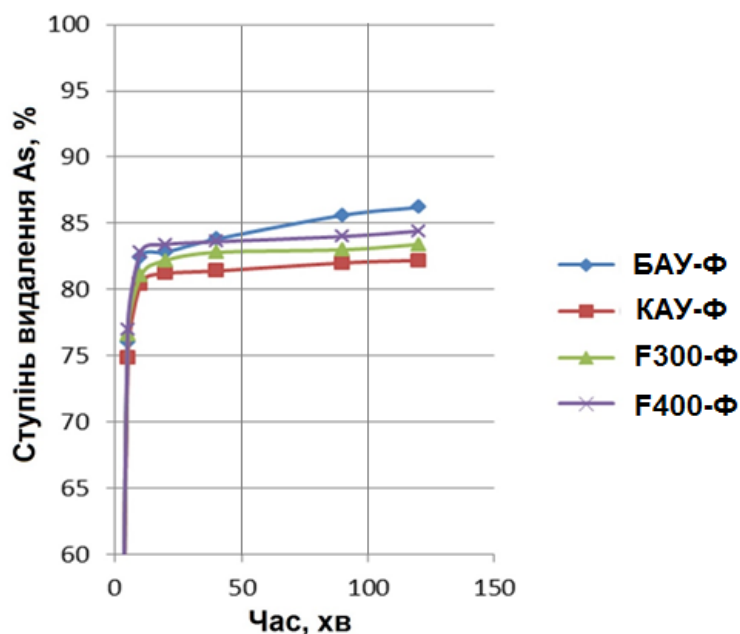


Рис. 6.2 Вплив марки активованого вугілля на ефективність одержаних ФСМ.

Але можна припустити, що для модифікації ферум(III) оксигідроксидом найкраще підходить макропористе вугілля (БАУ), оскільки спостерігається зменшення ефективності синтезованих сорбентів по відношенню до арсенат-іонів в ряді БАУ (макропористе вугілля) – Filtrasorb F 400 (мезопористе вугілля) – Filtrasorb F 300 (мезопористе вугілля) – КАУ (мікропористе вугілля). Можливо утворені кристали ферум(III)

оксигідроксиду здатні блокувати дрібні пори, зменшуючи питому поверхню сорбенту.

Оскільки, додаткова попередня активація зразків активованого вугілля може мати позитивний вплив на ефективність модифікації сполуками феруму, так як активація збільшує вміст оксигенвмісних груп на поверхні вугілля, а хімічне приєднання сполук феруму(III) відбувається саме за допомогою цих груп.

Оскільки, саме активоване вугілля марки БАУ, модифіковане ферум(III) оксигідроксидом, продемонструвало найкращу ефективність, то цю марку і було обрано для експериментів щодо впливу додаткової активації на ефективність композитного адсорбенту.

Використані методики додаткової активації активних вуглів детально описано у Розділі 2.

Для визначення впливу умов синтезу модифікованого ферум(III) оксигідроксидом активованого вугілля на ефективність сорбції As(V) використано чотири адсорбенти:

- БАУ;
- БАУ-Ф – модифікований ферум(III) оксигідроксидом БАУ;
- БАУ-Н₂O₂-Ф – БАУ, додатково активований Н₂O₂ і модифікований ферум(III) оксигідроксидом;
- БАУ-КМnO₄-Ф – БАУ, додатково активований КМnO₄ і модифікований ферум(III) оксигідроксидом.

Стереомікроскопію здійснено за допомогою мікроскопу Leica S8AP0 (Рис. 6.3).

На зернах сорбенту спостерігається наявність бурого шару ферум(III) оксигідроксиду. Причому зразок, додатково активований КМnO₄, має яскравіше забарвлення, ніж інші.

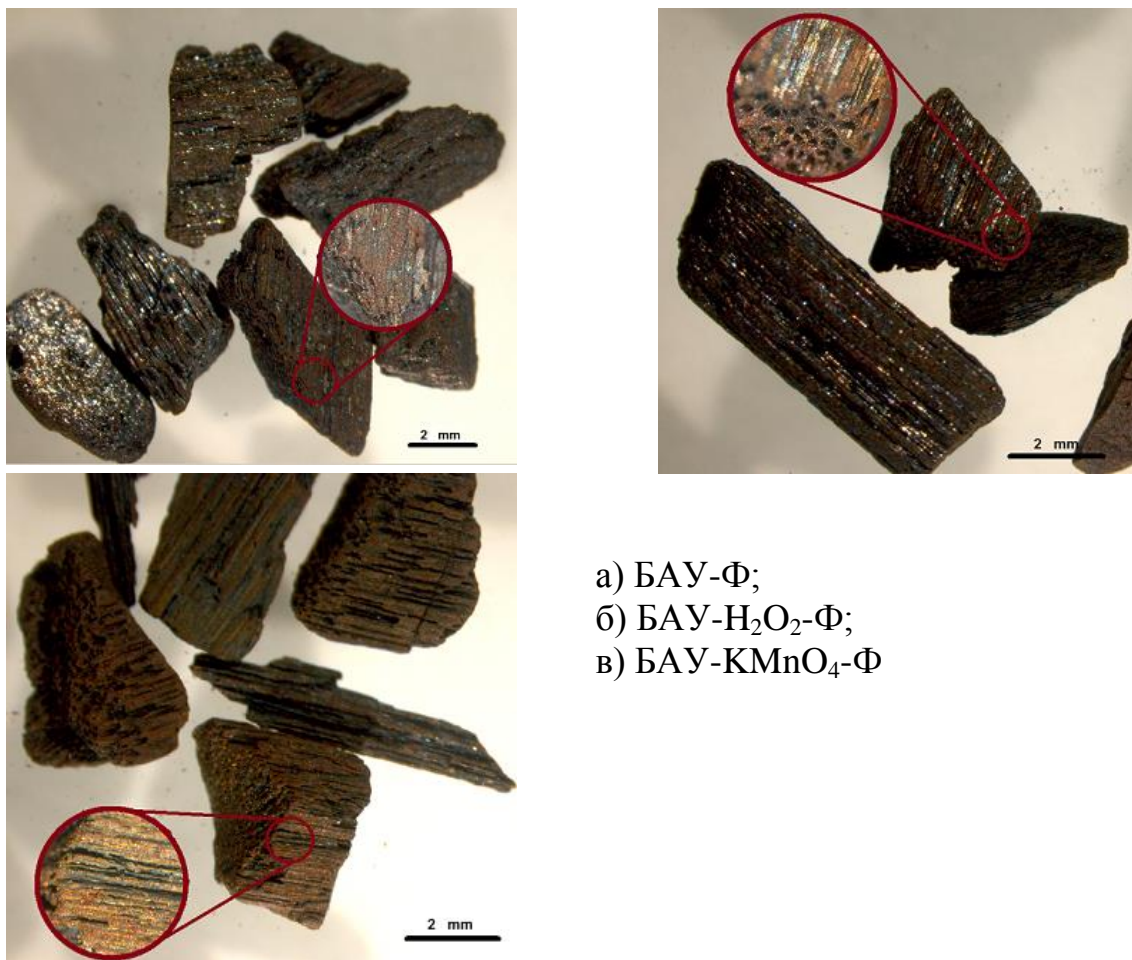


Рис. 6.3 Стереомікроскопія зразків ФСМ на основі вугілля марки БАУ.

Модифікування ферум(III) оксигідроксидом значно збільшує здатність БАУ до очищення води (Рис. 6.4).

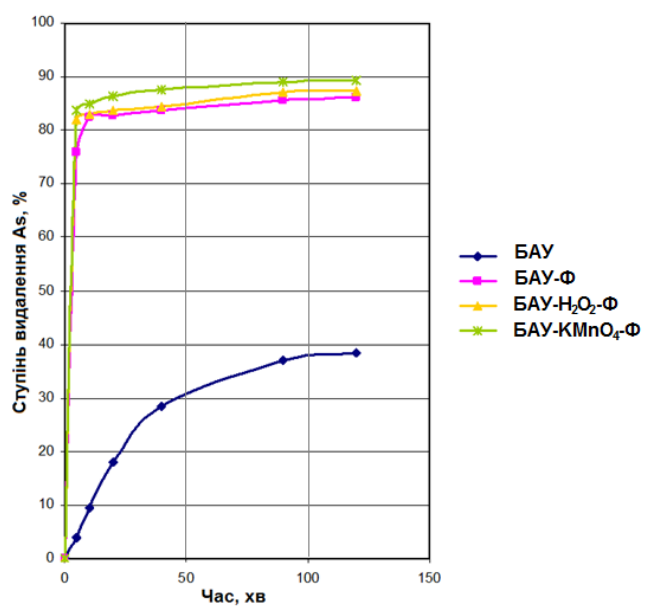


Рис. 6.4 Дослідження впливу додаткової активації вуглів.

ФСМ з попереднім активуванням методом окиснення (БАУ-Н₂O₂-Ф та БАУ-КМnO₄-Ф) ефективніше видаляють арсенат-іони, ніж адсорбент без додаткового активування (БАУ-Ф), показуючи відповідно 87,4%, 89,4% і 86,2% вилучення після 120-хвилинної сорбції (вихідна концентрація арсену 500 мкг/дм³, доза сорбенту 0,5 мг/дм³). Як показує графік, найбільш ефективним виявився зразок ФСМ на основі попередньо активованого розчином калію перманганату вугілля. Додаткова активація за допомогою Н₂O₂ або КМnO₄ збільшує число оксигеновмісних груп на поверхні вугілля, що в свою чергу сприяє приєднанню сполук феруму(III). Використання КМnO₄, крім активування, також може модифікувати вугілля MnO₂, який теж здатний досить ефективно видаляти арсеновмісні забрудники.

Але додаткова активація в дуже незначній мірі впливає на ефективність синтезованих ФСМ відносно сполук As(V), тобто не є раціональним здійснювати додаткову обробку зразків активованого вугілля перед осадженням на них ферум (III) оксигідроксиду. Варто зауважити, що Н₂O₂ і КМnO₄ є досить вартісними реагентами, а продаж КМnO₄ обмежений через його наявність в списках прекурсорів багатьох країн, включаючи Україну. Таким чином, додаткова активація за допомогою Н₂O₂ або КМnO₄ значно збільшує вартість ферумвмісного сорбційного матеріалу при незначному зростанні ефективності. Таким чином, найбільш перспективним серед цих сорбентів є модифікований ферум(III) оксигідроксидом БАУ без додаткової активації чи попереднього окиснення.

6.2 Суспензійні ферумвмісні сорбційні матеріали

Оскільки ФСМ на основі активованого вугілля показали меншу ефективність, ніж порошкові ферум(III) оксид, ферум(III) оксигідроксид та аморфний гідроксид, то доцільним є використання сполук феруму не у вигляді компонента композитних зернистих ФСМ, а як окремої

дрібнодисперсної фази, що можна відокремлювати від води за допомогою мікрофільтраційних мембран.

Оскільки при висушуванні відбувається злипання синтезованих частинок, то для використання у вигляді дрібнодисперсного порошку необхідною є стадія розмелювання. Але в результаті механічного подрібнення утворюються частинки з гострими кутами (Рис. 6.5), що можуть пошкоджувати поверхню мембрани.

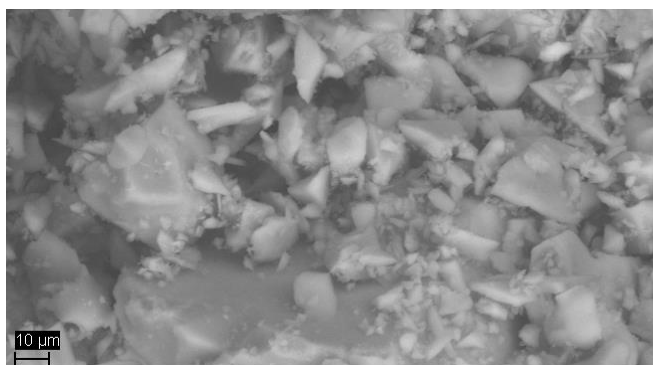


Рис. 6.5 ESEM мікроскопія зразка PFU8 (порошкового ферум(III) оксигідроксиду).

Тобто, механічне подрібнення є небажаним, а отже, і сама стадія висушування теж. Тому дрібнодисперсний сорбент повинен синтезуватись, зберігатись та застосовуватись у вигляді суспензії. Оскільки у випадку гетерогенного осадження адсорбентів утворюються великі аморфні агрегати, що через заблокування поверхні мембрани здатні викликати складнощі при їх відділенні, більш перспективними здаються ті методи синтезу, що дозволяють одержати кристалічну фазу без висушування та прожарювання, а саме гідротермальний метод (сорбційні матеріали серії SFN) та метод гомогенного осадження (сорбенти серії SFU).

6.2.1 Морфологія суспензійних сорбентів серії SFN

На Рис. 6.6 наведено результати світлової мікроскопії зразків серії SFN синтезованих за різних умов (тривалість термообробки, температура термообробки та рН осадження).

Зразки з короткою тривалістю термообробки демонструють інший колір та структуру, ніж ті зразки серії SFN, синтез яких включав тривалу термообробку (Рис. 6.6).

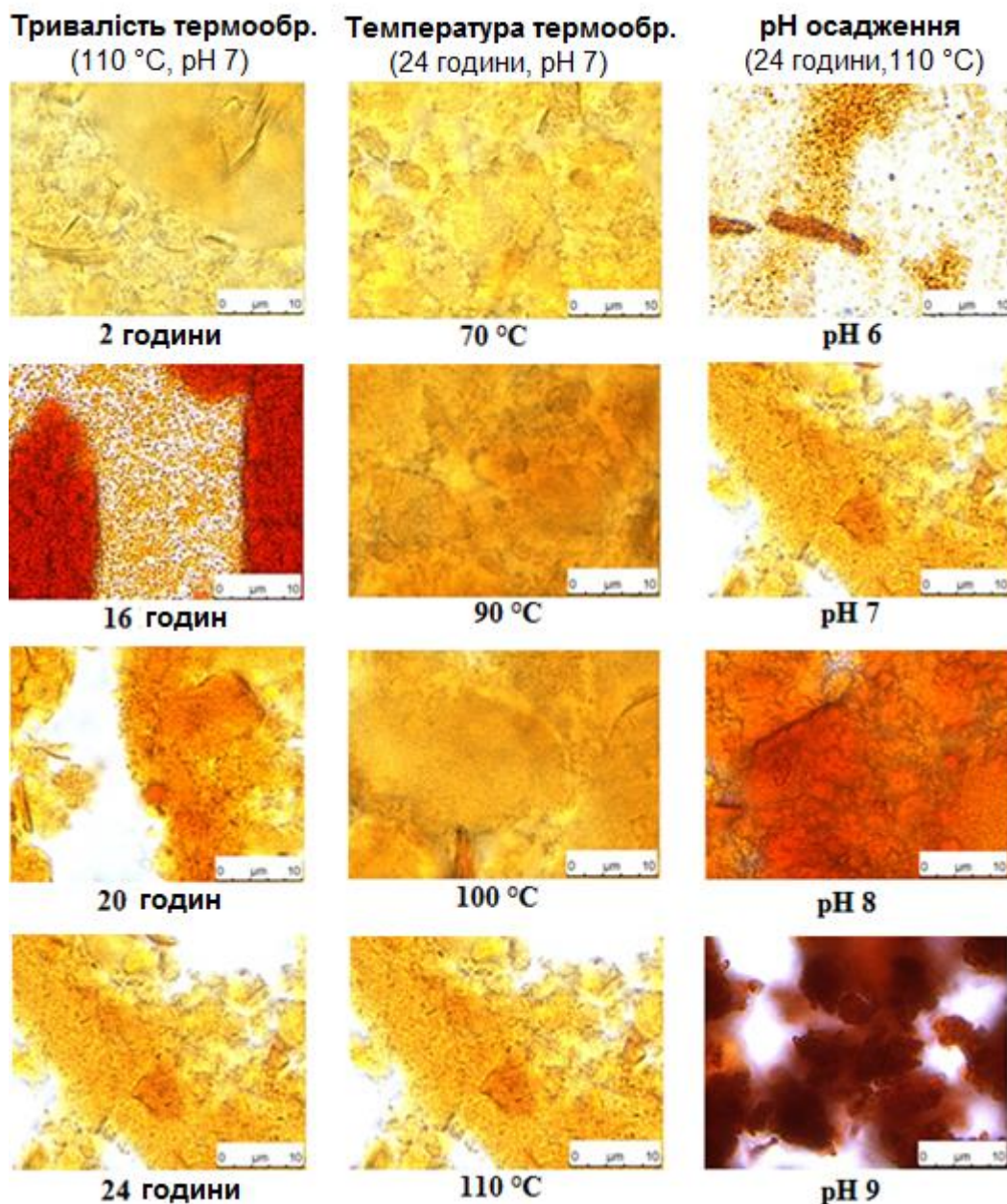


Рис. 6.6 Світлова мікроскопія сорбційних матеріалів серії SFN.

А саме, суспензійні сорбенти з тривалістю термообробки 16-24 години значно померанжевіші, ніж зразки, що нагрівались протягом 2-12 годин. Сорбенти серії SFN з короткотривалою термообробкою (2-12 годин) виглядають дуже схоже. Зразок SFN (20/110/7) (20 годин термообробки) на

мікроскопії є дуже схожим на SFN (24/110/7) (24 години термообробки), тобто можна припустити, що під час нагрівання має місце утворення різних ферумвмісних сполук. Сорбенти з низькою температурою термообробки (70-100°C) дуже схожі між собою та зі зразками з короткотривалою термообробкою. Колір ФСМ серії SFN в дуже значній мірі залежить від pH синтезу. Зразки SFN (24/110/6) (pH осадження 6) та SFN (24/110/7) (pH осадження 7) мають різні відтінки померанжевого, тоді як SFN (24/110/8) (pH 8) є темно-померанжевим, а SFN (24/110/9) – червоним. Це можна пояснити формуванням різних фаз та відмінностями у структурі утворених частинок.

Для дослідження за допомогою ESEM мікроскопії було обрано ті зразки серії SFN, що суттєво відрізнялись за морфологією згідно світлової мікроскопії (серед сорбентів з різною тривалістю термообробки – SFN (2/110/7), SFN (20/110/7), SFN (24/110/7), а серед матеріалів з різним pH осадження – SFN (24/110/6), SFN (20/110/7) та SFN (24/110/9)) (Рис. 6.7).

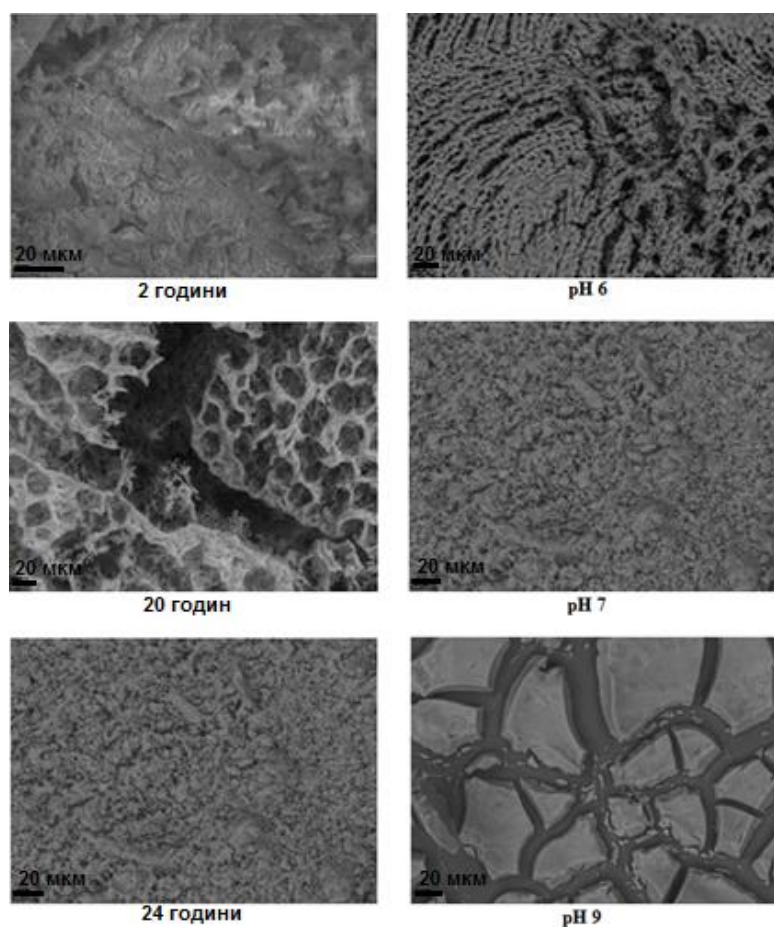


Рис. 6.7 ESEM мікроскопія сорбційних матеріалів серії SFN.

Наведені на Рис. 6.7 зразки ферумвмісних сорбційних матеріалів серії SFN мають різні структури: SFN (2/110/7) (2 години термообробки) виглядає більш аморфним, ніж SFN (20/110/7) та SFN (24/110/7), стадія термообробки яких відповідно тривала 20 та 24 години за температури 110 °C.

Хоча SFN (20/110/7) та SFN (24/110/7) виглядають дуже структурованими, але їх відмінність полягає у розмірах агрегатів – SFN (20/110/7) має менші агрегати, ніж SFN (24/110/7). Це можна пояснити процесами утворення кристалічної фази та ростом зародків при нагріванні.

Сорбційних матеріалів серії SFN з різним рН осадження демонструють суттєві відмінності у морфології. Всі ці зразки виглядають дуже структурованими і не аморфними. Для SFN (24/110/6) характерними є значно менші за розмірами агрегати, ніж у зразках з рН осадження 7 (SFN (24/110/7)).

У суспензії SFN (24/110/6) всі частинки виглядають дуже дрібнодисперсними і схожими між собою. Зразок SFN (24/110/9) (рН осадження 9) продемонстрував досить швидке висихання.

Результати ESEM мікроскопії теж підтверджують припущення, що ці ферумвмісні сорбційні матеріали складаються з різних сполук феруму.

6.2.2 Фракційний розподіл частинок сорбентів серії SFN

Фракційний розподіл частинок сорбентів було досліджено за допомогою аналізатора розміру частинок Malvern Mastersizer 3000 та спеціального програмного забезпечення.

На Рис. 6.8 наведено значення середніх діаметрів частинок для зразків суспензійних сорбційних матеріалів серії SFN.

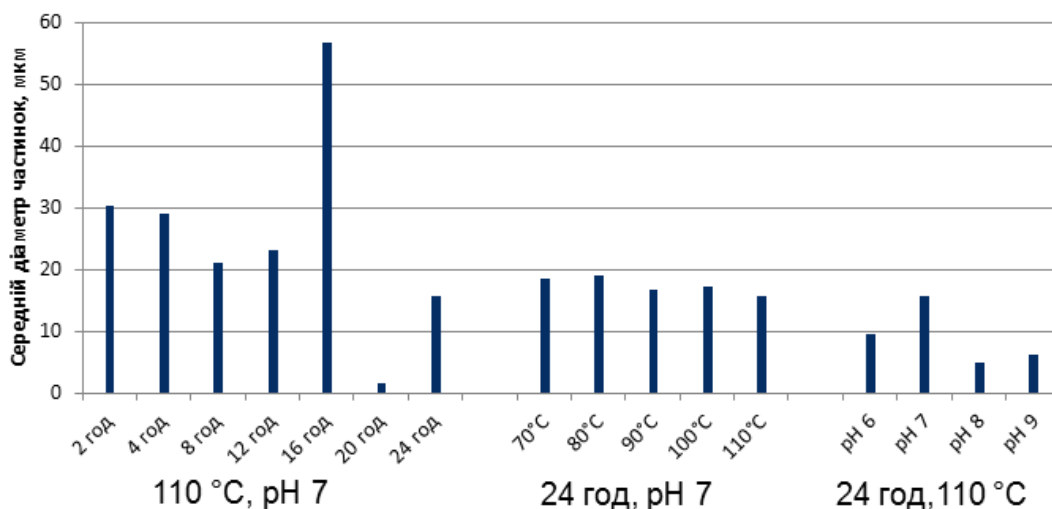


Рис. 6.8 Вплив умов синтезу на середній діаметр частинок сорбентів серії SFN.

Хоча всі синтезовані ферумвмісні сорбційні матеріали серії SFN є дрібнодисперсними, все ж таки не спостерігається чіткої кореляції між умовами синтезу та середнім діаметром частинок. Можна зробити висновок, зразок SFN (20/110/7) не доцільно використовувати для водоочищення внаслідок ускладненого відокремлення від водної фази, що виникає через дуже дрібні розміри частинок.

Криві частотних та кумулятивних розподілів (див. 2.12) дають інформацію щодо розподілу частинок (розміри основних фракцій) (Додатки А-В).

Тривалість термообробки суттєво впливає на форму кривих розподілу (Додаток А). Крива частотного розподілу для зразка SFN (2/110/7) (2 години) має два піки, тоді як SFN (4/110/7), SFN (8/110/7) та SFN (12/110/7) з тривалостями стадії термообробки 4-12 годин демонструють основний пік на місці другого піку зразка SFN (2/110/7). Сорбент SFN (12/110/7) (12 годин) показує невеликий другий пік на кривій частотного розподілу, а залежність зразка SFN (16/110/7) (16 годин термообробки) має три піки. Для кривих розподілу частинок суспензій SFN (20/110/7) (20 годин) та SFN (24/110/7) (24 години) характерним є великий основний пік. Отже, кількість та

розміщення піків на кривих частотних розподілів дозволяють зробити висновок, що формування нових фаз і розчинення старих може відбуватися в процесі нагріву в наступних діапазонах часу: від 2 до 4 годин, , 12-16 годин і 16-20 годин.

Температура нагріву не має великого впливу на форму кривих розподілу, оскільки всі частотні та кумулятивні розподіли зразків з різною температурою термообробки були практично однаковими (Додаток Б).

Натомість, рН осадження в свою чергу сильно впливає на розміри основних гранулометричних фракцій адсорбентів, оскільки всі криві розподілу мають різну форму (Додаток В). На кривій частотного розподілу зразка SFN (24/110/6) (рН осадження 6) чітко виражено чотири піки, в SFN (24/110/7) (рН 7) – один пік, а у SFN (24/110/9) (рН 9) – два піки.

6.2.3 Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX)

Під час аналізу EDX першим етапом стало отримання спектру зразка, який показав би основні елементи у сорбенті. Всі ферумвмісні сорбційні матеріали серії SFN мають схожі спектри, які виглядають як на Рис. 6.9.

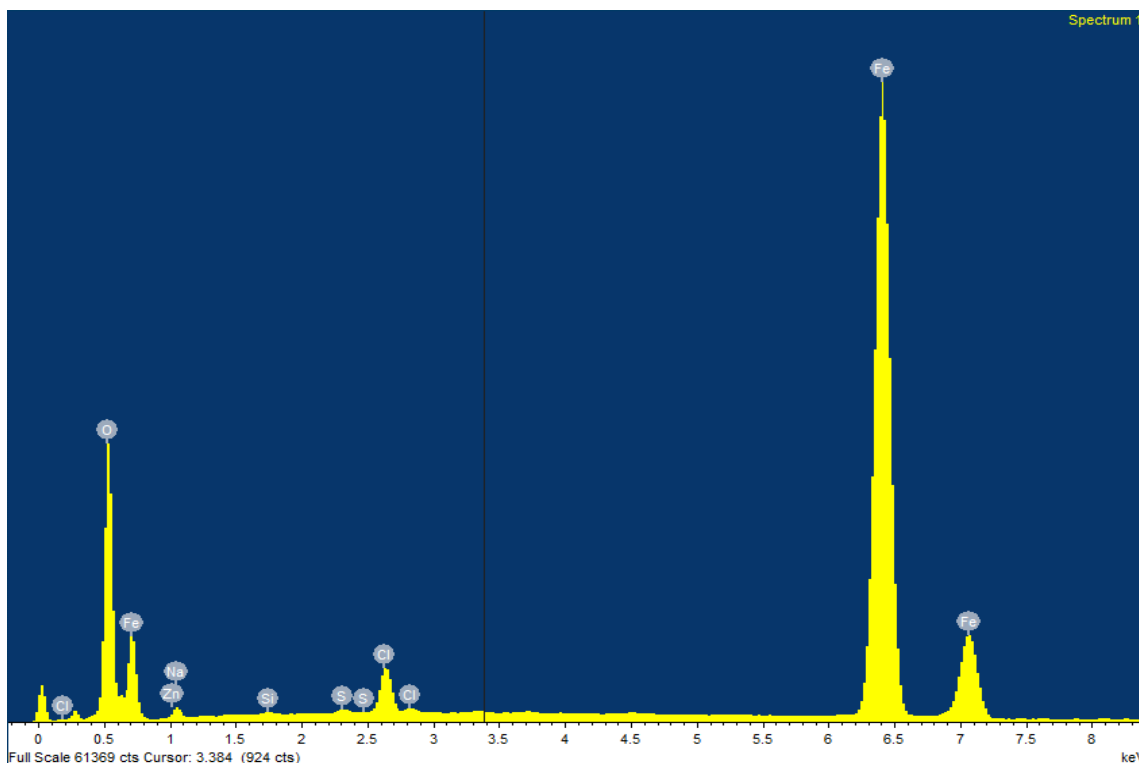


Рис. 6.9 EDX спектр для зразка SFN (20/110/7).

Відповідно до спектру (Рис. 6.9) основними елементами в зразках були ферум та кисень. Також наявні невеликі кількості хлору та натрію, які вірогідно є залишками вихідних матеріалів синтезу сорбентів серії SFN (FeCl_3 , NaOH).

Другою стадією EDX аналізу була картографія, яка продемонструвала розподіл основних елементів у зразку (Рис. 6.10).

Всі сорбенти серії SFN показали схожі результати картографії – ферум рівномірно розподіляється по всьому зразку; кисень переважає на поверхні, що може бути пояснено адсорбцією кисню з повітря; хлор також рівномірно розподілений по всьому матеріалу.

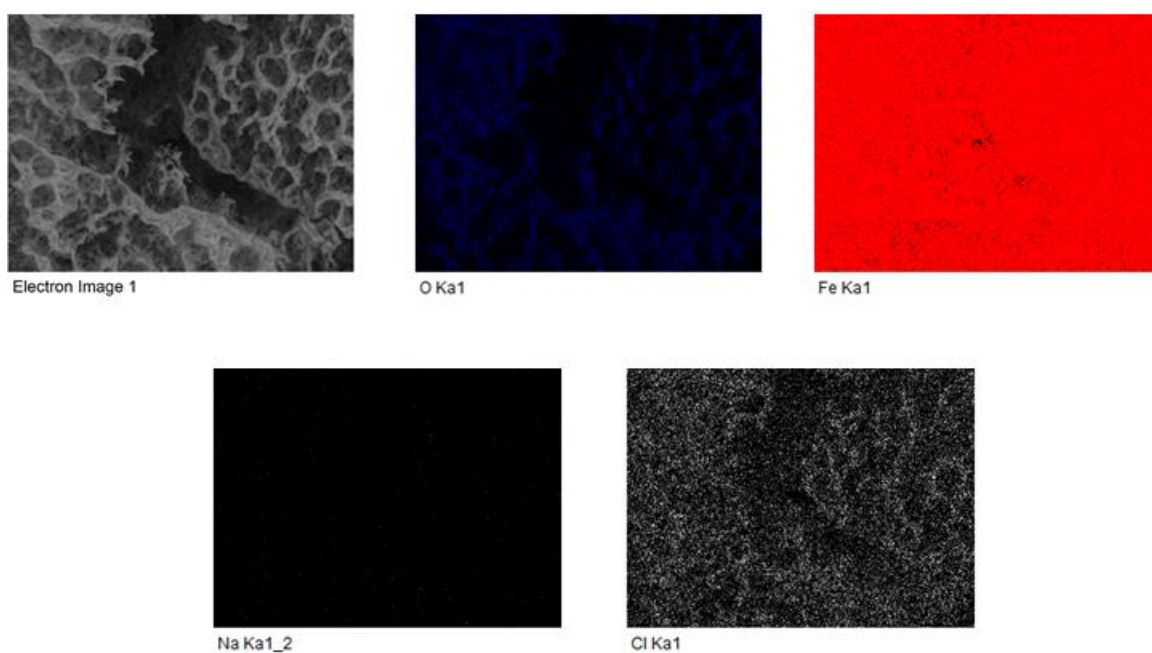


Рис.6.10 Картографія для зразка SFN (20/110/7).

Третьою стадією дослідження виступає EDX аналіз для обраних (відповідно до результатів картографії) на ESEM-зображенні точок та отримання інформації про відсотковий склад зразку в цих точках (Таблиця 6.1).

Таблиця 6.1

**Вплив часу нагрівання та рН синтезу на елементний склад
зразків серії SFN**

Склад, %	Тривалість термообробки, год (110 °C, рН 7)		
	2	20	24
Fe	26.9	32.1	37.6
O	67.5	64.1	62.4
	рН осадження (24 години, 110 °C)		
	6	7	9
Fe	39.8	37.6	31.7
O	40.7	62.4	65.5

Склад в різних точках одного і того ж зразка може значно відрізнятись в результаті перебігу різноманітних процесів (сушіння, адсорбції повітря, неповного відмивання тощо). Отже, для порівняння різних зразків обрано зразки, що схожі по розміщенню точок.

Не спостерігалось значних відмінностей у вмісті феруму та оксигену у випадку зразків з різною тривалістю термообробки. Вміст оксигену трохи зменшувався (з 67,5 до 62,4%), а концентрація феруму зростала (з 26,9 до 37,6%) зі збільшенням тривалості нагрівання. Отже, можна припустити, що сполуки феруму втрачають частину хімічно зв'язаної води при термообробці.

6.2.4 Тест капілярного просочування (CST) та дериватографія

Принцип проведення тесту CST (час капілярного просочування) ґрунтується на капілярній силі, яка створюється капілярною дією поглинаючого фільтрувального паперу відносно вологи у суспензії. Цей тест було проведено для встановлення фільтраційних властивостей суспензій сорбентів (здатності матеріалу утримувати воду) (Рис. 6.11).

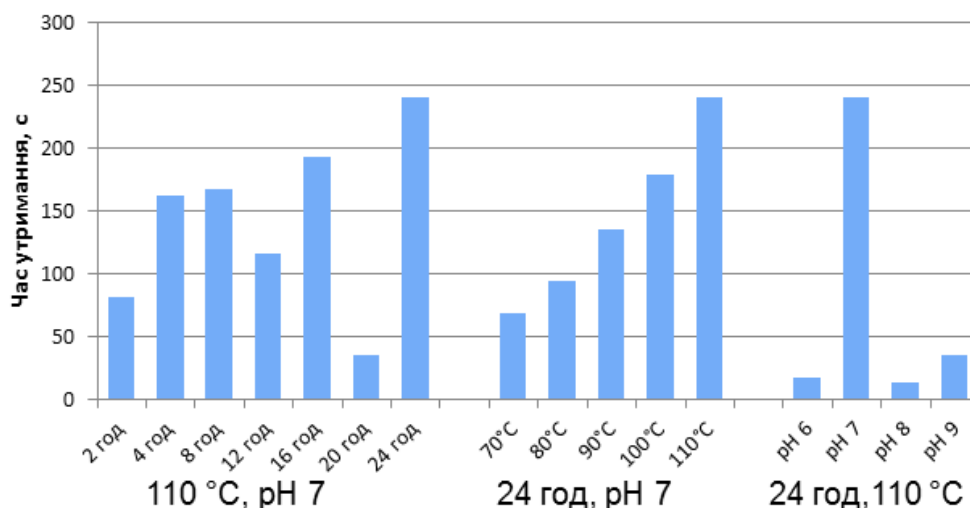


Рис. 6.11 Результати тесту капілярного просочування для сорбційних матеріалів серії SFN.

SFN (24/110/6) та SFN (24/110/7) демонструють малі значення часу утримування води внаслідок дуже малого розміру частинок, які настільки дрібні, що проникають в пори фільтрувального паперу, що використовується в цьому експерименті.

Для сорбційно-мембранного методу очищення доцільним є вибір зразків з мінімальним часом утримування. Але в цьому випадку для цих зразків характерні дуже малі розміри частинок, частина з яких проникатиме крізь мікрофільтраційну мембрану.

Тобто, найбільш перспективними виглядають наступні зразки: 1) SFN (24/70/7) (рН осадження 7, тривалість термообробки 24 години та температура термообробки 70 °C); 2) SFN (2/110/7) (рН осадження 7, тривалість термообробки 2 години та температура термообробки 110 °C); 3) SFN (24/80/7) (рН осадження 7, тривалість термообробки 24 години та температура термообробки 80 °C). У той же час з даних мікроскопії було видно, що ці зразки характеризуються аморфними агрегатами, тобто є небажаними для сорбційно-мембранного методу.

Згідно дериватографічного дослідження було одержано криві різних типів: температура зразка (Т-крива), зміна маси (термогравіметрія, TG-

крива), швидкість зміни маси (DTG-крива) та зміна ентальпії (диференціальний термічний аналіз, ДТА-крива).

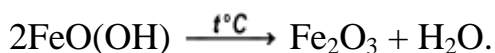
Швидкість нагрівання становила 10°C/хв. Кінцева температура – 1000°C. Початкова маса сухого зразка складала близько 200 мг.

Основними процесами, які можуть мати місце під час нагрівання, є:

- випаровування вільної та фізично-зв'язаної води;
- термічний розклад аморфної гідратованої фази (200-250°C)



- термічний розклад ферум(III) оксигідроксиду (500-700°C)



Для дериватографії було обрано зразки серії SFN, які сильно відрізняються між собою: чотири зразки з різною тривалістю термообробки (Таблиця 6.2 та Додаток Г) та чотири зразки з різними рН синтезу (Таблиця 6.3 та Додаток Д).

Таблиця 6.2

Втрати маси для зразків з різною тривалістю термообробки

Температура	Втрата маси, %			
	SFN (4/110/7) (4 год)	SFN (12/110/7) (12 год)	SFN (16/110/7) (16 год)	SFN (24/110/7) (24 год)
Нижче 200°C	32,3	38,6	8,2	9,0
200-250°C	2,7	2,8	1,4	1,3
500-700°C	0,7	0,7	0,7	0,0

Згідно з Таблиці 6.2 та додатку Г, висушені зразки SFN (4/110/7) та SFN (12/110/7) містять набагато більше вільної та фізично зв'язаної води, ніж зразки з тривалістю термообробки 16 та 24 години. Ці дві пари сорбційних матеріалів попарно демонструють подібні втрати маси і для наступного температурного діапазону (200-250 °C), тобто SFN (4/110/7) та SFN (12/110/7) втратили 2,7 та 2,8% відповідно, а SFN (16/110/7) та SFN (24/110/7) – значно менше, лише 1,4 і 1,3%.

Таблиця 6.3

Втрати маси для зразків з різним рН осадження

Температура	Втрата маси, %			
	SFN (24/110/6) (рН 6)	SFN (24/110/7) (рН 7)	SFN (24/110/8) (рН 8)	SFN (24/110/9) (рН 9)
Нижче 200°C	1,5	9,0	7,9	0,0
200-250°C	1,1	1,3	1,6	0,0
500-700°C	0,8	0,0	0,8	0,0

Дериватограми (Додаток Д) для ряду сорбентів серії SFN з різними рН синтезу демонструють значні відмінності. Серед цих чотирьох зразків дериватограми SFN (24/110/7) (рН 7) та SFN (24/110/8) (рН 8) є найбільш схожими. Обидві дериватограми мають мінімум за температур 130 і 420°C, але у цих зразків різні втрати маси (Таблиця 6.3), отже, можливо вони відрізняються за складом.

6.2.5 Рентгенівський дифракційний аналіз (XRD)

Для рентгенівського дифракційного аналізу було обрано 7 сорбентів серії SFN (4 зразки з різною тривалістю термообробки (Таблиця 6.4 та додаток Е) та 4 зразки з різним рН синтезу (Таблиця 6.5 та додаток Є)).

Таблиця 6.4

Оцінка піків для ряду SFN з різною тривалістю термообробки

Фаза	Інтенсивність піку					
	2θ	SFN (4/110/7) (4 год)	SFN (12/110/7) (12 год)	SFN (16/110/7) (16 год)	SFN (20/110/7) (20 год)	SFN (24/110/7) (24 год)
FeOOH	37	-	-	-	-	-
	43	-	-	-	-	-
	48	-	-	+	-	+
	68	-	-	-	-	-
	74	-	-	+	++	+
α-Fe ₂ O ₃	28	-	-	++	+++	+
	39	-	-	++++	+++++	+++
	41	-	-	+++	++++	+++
	53	-	-	-	-	-
	58	-	-	++	+++	+
	63	-	-	+++	++++	++
	76	-	-	++	+++	+
	86	-	-	+	++	-
Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	25	-	-	-	-	+

У даному випадку $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ переважає для всього діапазону рН (Таблиця 6.5) внаслідок високої тривалості термообробки цих зразків (24 години).

Таблиця 6.5

Оцінка піків для ряду SFN з різними рН осадження

Фаза	Інтенсивність піку				
	2 θ	SFN (24/110/6) (рН 6)	SFN (24/110/7) (рН 7)	SFN (24/110/8) (рН 8)	SFN (24/110/9) (рН 9)
FeOOH	37	++	-	-	-
	43	-	-	+	+
	48	++	+	++	+++
	68	+	-	+	++
	74	++	+	++	+++
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	28	++	+	++	+++
	39	+++++	+++	+++	+++++
	41	+++	+++	+++	+++++
	53	+	-	-	-
	58	++	+	++	+++
	63	+++	++	++	+++++
	76	++	+	++	+++
	86	+	-	+	++
Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	25	+	+	++	++

Кристалічність зразків обчислюється за наступною формулою:

$$\text{Кристалічність, \%} = \frac{\text{Площа кристалічних піків}}{\text{Загальна площа піків}} \cdot 100\%$$

Кристалічними вважаються піки, які значно перевищують фонове значення.

Площа кожного піка була розрахована методом трапецій за допомогою наступної формули:

$$\text{Площа} = \frac{\text{Інтенсивність}_1 + \text{Інтенсивність}_2}{2} \cdot (2\theta_2 - 2\theta_1).$$

У Таблицях 6.6-6.7 наведена розрахункова кристалічність для досліджених зразків серії SFN.

Таким чином, при збільшенні тривалості нагрівання кристалічність значно зростає (від 3,7% для 4 годин до 61,8% у випадку 24 годин). Найбільш масова кристалізація відбувається між 12 і 16 годинами нагріву, менш інтенсивна – від 16 до 20 годин. Після 20 годин термообробки не спостерігається значних змін кристалічності. Отже, найважливішим з точки зору кристалізації виступає діапазон 12-20 годин.

Таблиця 6.6

**Кристалічність зразків суспензійних сорбентів серії SFN
з різною тривалістю термообробки**

Зразок	SFN (4/110/7)	SFN (12/110/7)	SFN (16/110/7)	SFN (20/110/7)	SFN (24/110/7)
Тривалість термообробки, год	4	12	16	20	24
Кристалічність, %	3,7	5,0	45,7	61,2	61,8

Можна зробити висновок, що час капілярного просочування дещо корелює з кристалічністю зразка, оскільки для діапазону 12-24 години термообробки як кристалічність, так і час утримання води зростають приблизно з однаковою швидкістю.

Таблиця 6.7

**Кристалічність зразків суспензійних сорбентів серії SFN
з різними рН осадження**

Зразок	SFN (24/110/6)	SFN (24/110/7)	SFN (24/110/8)	SFN (24/110/9)
рН осадження	6	7	8	9
Кристалічність, %	61,3	61,8	63,2	68,4

Всі зразки з різним рН синтезу демонструють високу кристалічність з практично однаковими значеннями (61,3-68,4%) внаслідок високої тривалості нагрівання (24 год), тоді як основна кристалізація має місце в період між 12 та 20 годинами термообробки.

6.2.6 Адсорбція гумату на суспензійних сорбентах серії SFN

Для оптимізації умов сорбції було обрано SFN (24/110/7), оскільки цей зразок має базові умови синтезу (24 год, 110°C, pH 7).

Вибір дози

Час адсорбції становив 24 години для досягнення рівноваги. Модельна вода складалася з деіонізованої води та натрієвої солі гумінової кислоти. Початкова колірність становила 62 градуси (0,538 для UV-254). pH модельної води – 6,624. Дози сорбенту: 25; 50; 75; 100; 125; 150; 200 мг сухого сорбенту на дм^3 . Виміряно колірність, UV-254, дзета-потенціал та pH до та після адсорбції (Таблиця 6.8).

Таблиця 6.8

Вибір дози суспензійного сорбенту SFN (24/110/7)

Доза, мг/дм^3	0	25	50	75	100	125	150	200
Колірність, градуси (сер.)	62	190	165	46	2	18	2	2
UV 254 (сер.)	0,5375	1,1165	0,958	0,2795	0,0065	0,062	0,008	0,008
Дзета-потенціал, мВ (сер.)	-27,13	-25,13	-23,63	-19,33	-8,01	-8,26	-4,05	-7,55
pH після	6,624	6,451	6,580	6,347	6,095	6,043	5,942	5,874

Згідно Таблиці 6.7, доза 100 мг/дм^3 є оптимальною (за значеннями мінімальної залишкової колірності та UV-254), але для наступних експериментів було обрано дозу 75 мг/дм^3 , яка є меншою за оптимальну та зручною для подальшої оптимізації, оскільки деякі умови адсорбції можуть бути більш раціональними, ніж умови початкового експерименту.

Вплив pH

Час адсорбції становив 24 години для досягнення рівноваги. Модельна вода складалася з деіонізованої води та натрієвої солі гумінової кислоти. Початкова колірність становила 58 градусів (0,518 для UV-254). pH модельних вод варіювались від 4,5 до 8,0. Доза адсорбенту – 75 мг сухого

сорбенту на дм^3 . Виміряно колірність, UV-254, дзета-потенціал та рН до та після адсорбції (Рис. 6.12-6.14).

Залишкова колірність модельної води різко підвищується за рН вище 5,5 (Рис. 6.12).

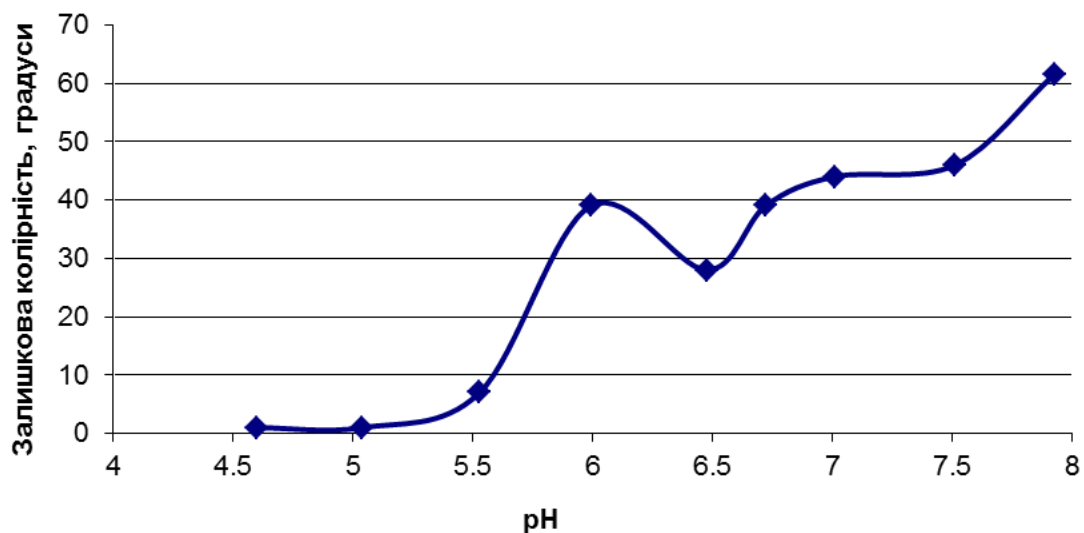


Рис. 6.12 Зменшення колірності води за різних рН модельної води.

Залежність залишкового UV-254 від рН модельної води демонструє мінімум за рН 5 і стрімко росте за рН вище 5,5 (Рис. 6.13).

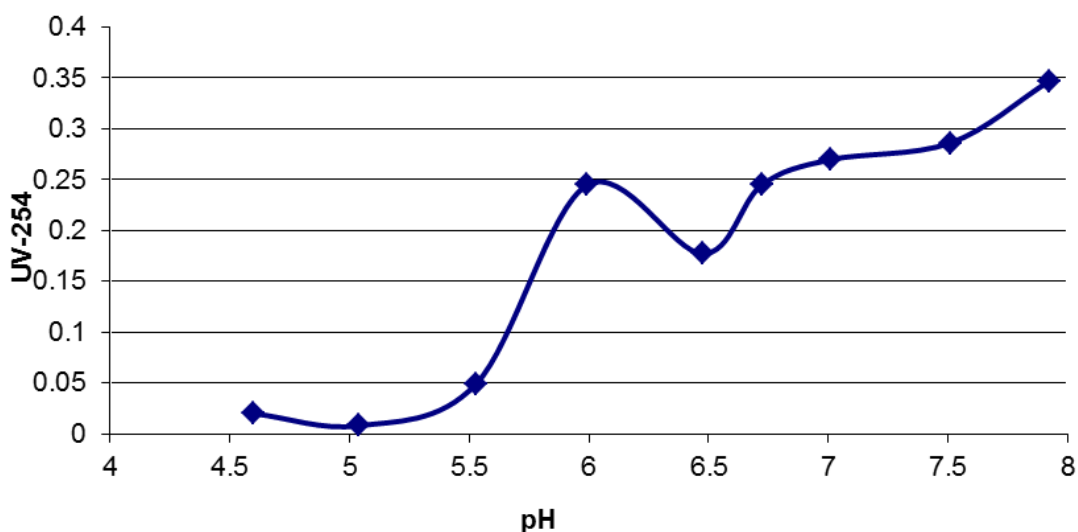


Рис. 6.13 Вплив рН на зменшення UV-254.

Дзета-потенціал є негативний для всього дослідженого діапазону рН та має максимум при рН 5 (Рис. 6.14).

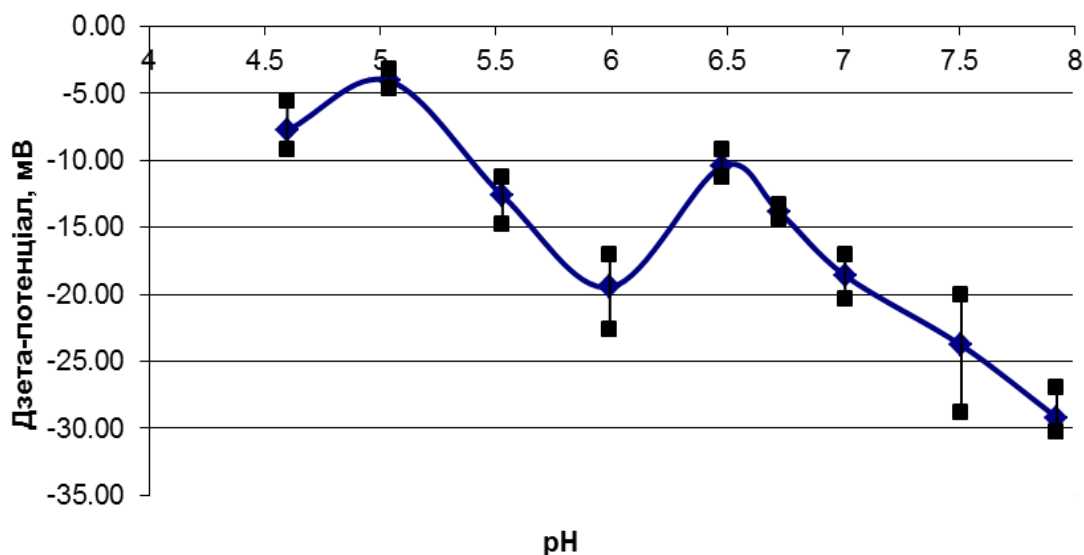


Рис. 6.14 Вплив рН модельної води на дзета-потенціал після адсорбції.

Згідно Рис. 6.12-6.14 оптимальний рН для адсорбції гумату становить близько 5,0, оскільки при цьому значенні залишковий UV-254 є мінімальним, зменшення колірності також є одним з найвищих, а дзета-потенціал максимальний і найбільш найближчий до нуля зі всіх досліджених точок.

Але для природних поверхневих вод (навіть з болотним типом живлення) зазвичай не є характерним настільки низький рН. Тому для подальших експериментів було обрано рН близько 5,8, як такий, що часто відповідає природним водам з болотним типом живлення. Оскільки додаткове підкислення вихідної води є небажаним, то подальші сорбційні дослідження проводяться за рН близько 5,8.

Вплив дози на ефективність адсорбції за обраного рН

Час адсорбції становив 24 години для досягнення рівноваги. Модельна вода складалася з деіонізованої води та натрієвої солі гумінової кислоти. Початкова колірність становила 61 градусів (0,547 за UV-254). рН модельної води – 5,877. Дози сорбенту: 25; 50; 65; 75; 100; 125; 150 та 175 мг сухого сорбенту на дм^3 . Виміряно колірність, UV-254, дзета-потенціал та рН до та після адсорбції (Рис. 6.15-6.17).

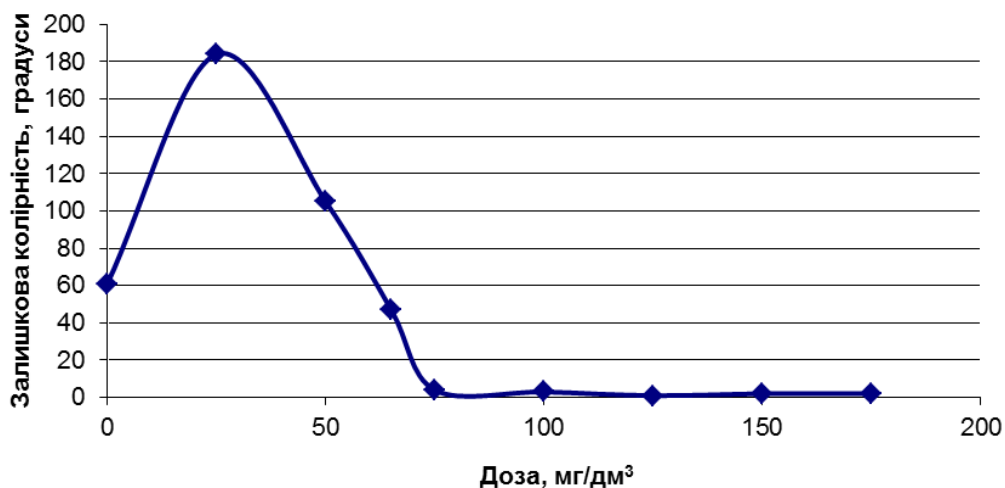


Рис. 6.15 Видалення колірності в процесі оптимізації дози сорбенту.

Залишкова колірність різко знижується за дози вище 65 мг/дм³ (Рис. 6.15), а при низьких дозах (25-50 мг/дм³) навпаки спостерігається збільшення колірності. Причиною може бути утворення нових забарвлених комплексів гуматів з ферумом або перетворення органічних молекул.

Залишковий UV-254 (Рис. 6.16) демонструє таку ж залежність, як залишкова колірність (Рис. 6.15).

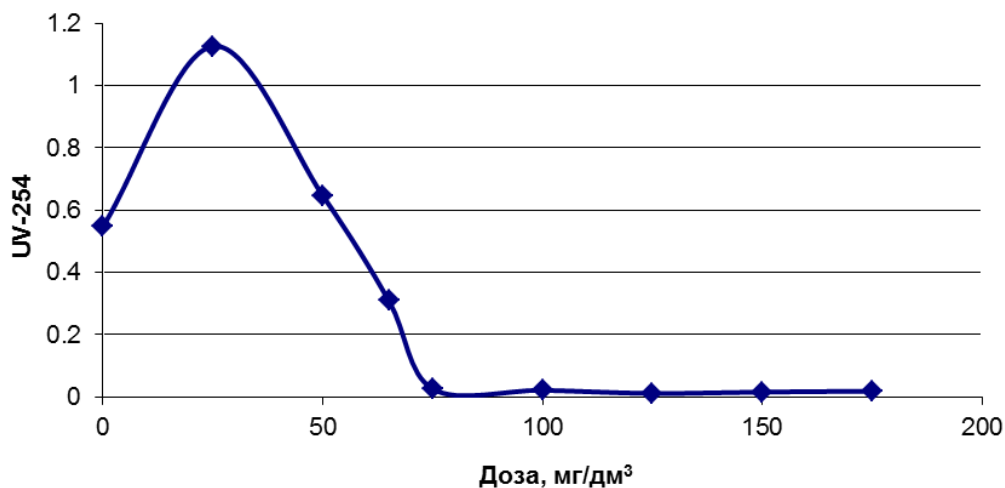


Рис. 6.16 Видалення UV-254 в процесі оптимізації дози сорбенту.

Дзета-потенціал є від'ємним для всього діапазону доз та значно підвищується за дози вище 65 мг/дм³ (Рис. 6.17).

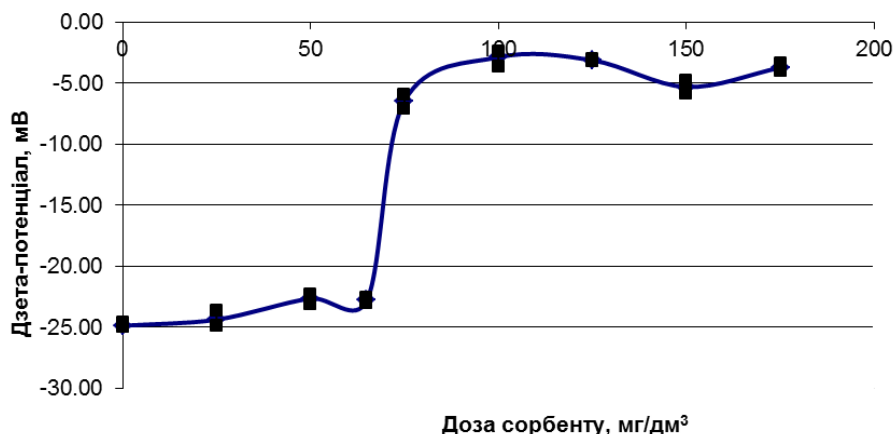


Рис. 6.17 Дзета-потенціал в процесі оптимізації дози сорбенту.

За цих умов 75 мг/дм^3 є достатньою дозою, оскільки досягається висока ефективність у зменшенні колірності та UV-254.

Час досягнення рівноваги

Модельна вода складалася з деіонізованої води та натрієвої солі гумінової кислоти. Початкова колірність становила 62 градусів (0,530 для UV-254). рН модельної води – 5.821. Доза адсорбенту – 75 мг/дм^3 . Виміряно колірність, UV-254 та рН до та після адсорбції. Оскільки у графіків впливу тривалості адсорбції на ефективність видалення органічних сполук (колірності та UV-254) спостерігаються схожі тенденції, то недоцільним є наводити обидва графіка (Рис. 6.18).

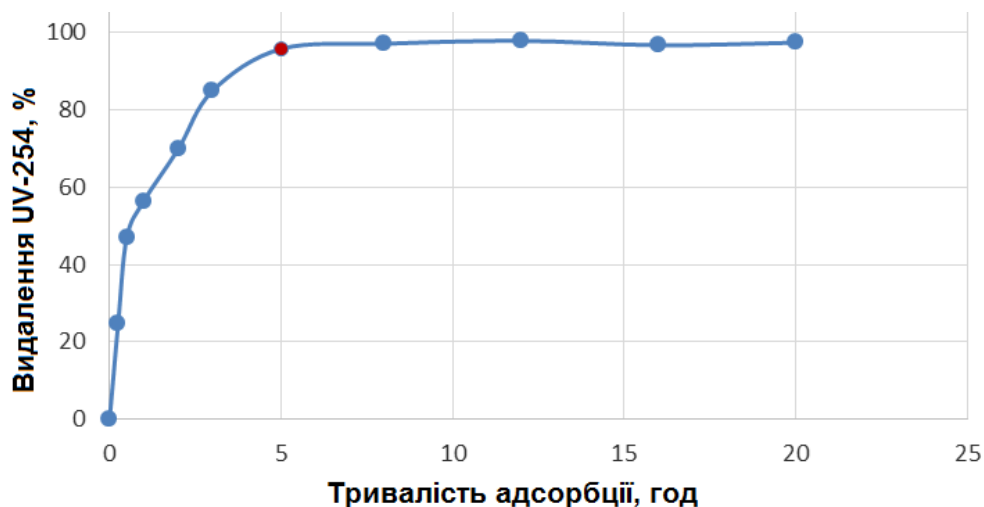


Рис. 6.18 Видалення UV-254 за різної тривалості сорбції.

Після 5 годин від початку сорбції не спостерігалось значного зростання ефективності видалення, тобто, 5 годин обрано часом досягнення рівноваги.

Вибір дози для модельної води

Оскільки природні води зазвичай мають певну буферну ємність, зумовлену гідрокарбонатною рівновагою, то до складу забарвленої модельної води було додано натрій гідрокарбонат.

Модельна вода складалася з деіонізованої води, натрієвої солі гумінової кислоти та NaHCO_3 (5 мг/дм^3).

Початкова колірність становила 61 градус (0,535 для UV-254). рН модельної води доводився за допомогою розчину HCl до 5.809.

Дози сорбенту: 25; 50; 70; 80; 90; 100; 110; 120 мг/дм^3 . Час адсорбції становив 5 годин, як такий, що визначено достатнім для досягнення рівноваги к попередньому експерименті.

Виміряно колірність, UV-254 та рН до та після адсорбції (Рис. 6.19-6.20).

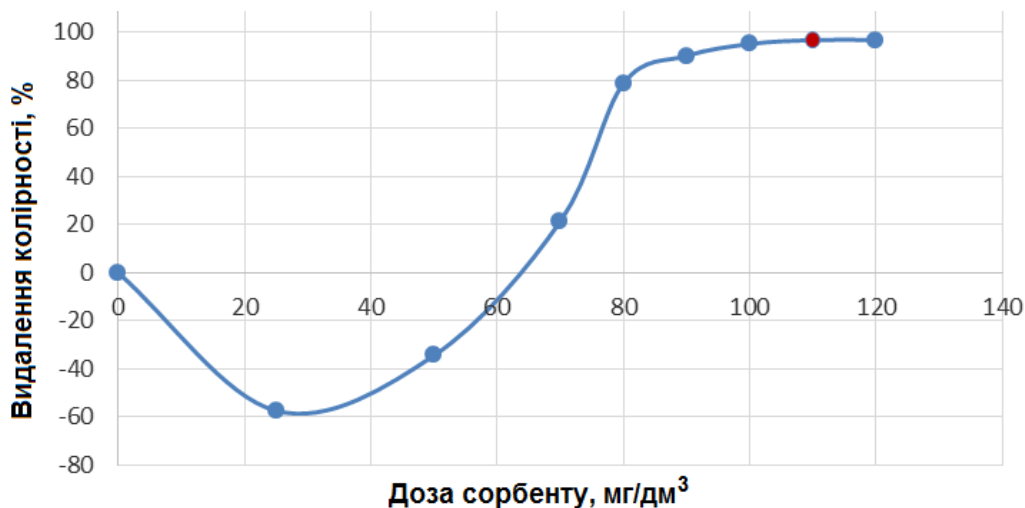


Рис. 6.19 Зменшення колірності модельної води за різних доз сорбенту.

За низьких доз (25-50 мг/дм^3) спостерігається збільшення колірності. Причиною може бути утворення забарвлених гумінових комплексів з ферумом або перетворення органічних молекул.

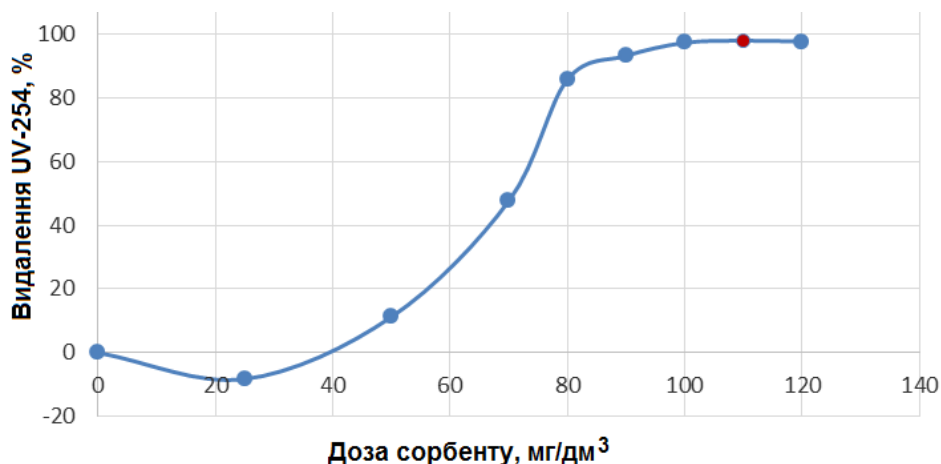


Рис. 6.20 Зменшення UV-254 модельної води за різних доз сорбенту.

Згідно Рис. 6.19-6.20 доза 110 мг/дм^3 є достатньою для видалення колірності та UV-254, оскільки дозволяє досягнути високого ступеня очищення. Але ця доза є вищою, ніж попередньо встановлена оптимальна доза внаслідок різниці у складі модельних вод (присутність NaHCO_3).

Вплив параметрів синтезу

Для кожного адсорбенту побудовано чотири типи сорбційних кривих:

- видалення колірності = $f(\text{доза сорбенту})$ за тривалості сорбції 5 годин;
- видалення UV-254 = $f(\text{доза сорбенту})$ за тривалості сорбції 5 годин;
- видалення колірності = $f(\text{тривалість сорбції})$ за дози адсорбенту 110 мг/дм^3 ;
- видалення UV-254 = $f(\text{тривалість сорбції})$ за дози адсорбенту 110 мг/дм^3 .

Ці криві наведено в додатках Ж-И.

Відповідно до нормативів України та країн ЄС, допустимою колірністю питної води є 20 градусів, але, оскільки, вода з цією колірністю градусів має легкий жовтуватий відтінок, що може негативно сприйматись споживачем, то було прийнято за мету очищати воду до 5 градусів залишкової колірності, оскільки забарвлення такої води є практично непомітним.

У Таблиці 6.9 наведено значення мінімальних доз сорбційних матеріалів серії SFN для досягнення залишкової колірності 20 та 5 градусів для води з початковою колірністю 70 градусів. Тривалість адсорбції у даному випадку становила 5 годин.

Таблиця 6.9

**Мінімальні дози сорбентів серії SFN для ефективного
видалення гуматів**

Адсорбенти	Мінімальна доза для досягнення допустимої колірності, мг/дм ³	Мінімальна доза для досягнення бажаної колірності, мг/дм ³
SFN (2/110/7)	30	-
SFN (4/110/7)	60	105
SFN (8/110/7)	65	115
SFN (12/110/7)	45	115
SFN (16/110/7)	70	85
SFN (24/110/7)	67	95
SFN (24/70/7)	40	95
SFN (24/80/7)	60	-
SFN (24/90/7)	30	95
SFN (24/100/7)	100	120
SFN (24/110/8)	80	-

Всі сорбенти серії SFN здатні ефективно видаляти гумати, знижуючи за 5 годин адсорбції колірність води з приблизно 70 градусів до нормативних 20. Але деякі зразки в розглянутому діапазоні доз (до 120 мг/дм³) не змогли достатньо ефективно видалити гумати для досягнення межі в 5 градусів колірності, а найбільш перспективними можна назвати наступні: SFN (16/110/7) (рН осадження 7, тривалість термообробки 16 годин та температура термообробки 110 °C) (потрібна доза – 85 мг/дм³); та SFN (24/70/7), SFN (24/90/7) і SFN (24/110/7) (зразки з рН осадження 7, тривалістю термообробки 24 години та температурами термообробки 70, 90 та 110 °C) (потрібна доза – 95 мг/дм³).

У Таблиці 6.10 наведено мінімальний час контакту для досягнення потрібної ефективності очищення за дози сорбентів 110 мг/дм³.

Таблиця 6.10

**Мінімальна тривалість адсорбції серії SFN
для ефективного видалення гуматів**

Адсорбенти	Мінімальний час для досягнення допустимої колірності, год	Мінімальний час для досягнення бажаної колірності, год
SFN (2/110/7)	0,2	-
SFN (4/110/7)	0,1	5,5
SFN (8/110/7)	0,1	-
SFN (12/110/7)	0,1	4,5
SFN (16/110/7)	0,3	2,5
SFN (24/110/7)	0,75	1,5
SFN (24/70/7)	0,1	4,0
SFN (24/80/7)	0,1	4,0
SFN (24/90/7)	0,1	5,0
SFN (24/100/7)	3,25	-
SFN (24/110/8)	0,2	-

Бажаним є час контакту не більше 30 хвилин, щоб не виникало необхідності в об'ємних апаратах для тривалого перемішування.

Різні форми сорбційних кривих є результатом відмінних умов синтезу (Таблиця 2.1). Сорбційні експерименти з SFN (20/110/7) та SFN (24/110/6) здійснити не вдалось внаслідок дуже малих розмірів частинок, що проходили через скловолоконний фільтр із розміром пор 1,2 мкм. Частинки зразка SFN (24/110/9) були не настільки дрібними, але ці агрегати подрібнювалися під час сорбції, тому їх фільтраційне відділення теж було неефективним.

Ферумвмісні сорбційні матеріали серії SFN з короткою або низькотемпературною термічною обробкою діють швидко, але їх ефективність зростає дуже повільно після 15-ої хвилини адсорбції (Додатки Ж-3). На відміну від них SFN (24/110/7) (24 години) та SFN (16/110/7) (16 годин) спрацьовують не так швидко, але для них характерні інші форми кривих (більш круті) – ефективність видалення зростає безперервно та суттєво.

Така ж тенденція спостерігається і при збільшенні дози. За доз вище 50 мг/дм^3 , ефективність використання сорбційних матеріалів серії SFN з короткою або низькотемпературною термообробкою незначно зростає при збільшенні дози. Але у випадку SFN (24/110/7) та SFN (16/110/7) ефективність видалення гуматів різко зростає з підвищенням дози. Незважаючи на те, що більшість аморфних зразків (сорбенти серії SFN з коротким або низькотемпературним нагріванням) при малих дозах показали набагато кращі результати, ніж SFN (24/110/7) або SFN (16/110/7), ці адсорбенти також значно ефективніші за високих доз та дають меншу залишкову колірність.

Багато зразків сорбентів серії SFN можуть зменшити колірність до рівня 20 градусів за 30 хвилин, але в дослідженому діапазоні доз вони не здатні видалити колірність до 5 градусів протягом такого короткого часу. SFN (16/110/7) (з тривалістю термообробки 16 годин) є найбільш перспективним для комбінованої адсорбційно-мембранної технології, оскільки він демонструє мінімальну дозу та одну з найкоротших мінімальних тривалостей адсорбції серед всіх сорбентів серії SFN для досягнення бажаного видалення колірності, та енергозатратність синтезу цього сорбційного матеріалу є значно нижчою, ніж у більшості зразків серії SFN. Крім того, аморфні адсорбенти не доцільно використовувати у водоочищенні разом з мембранами, оскільки частинки цих адсорбентів можуть сплющуватись під тиском води та збільшувати мембранний фоулінг. Так, за даними рентгенівської дифракції, найбільш кристалічними ферумвмісними сорбційними матеріалами серії SFN є: SFN (24/110/9), SFN (20/110/8), SFN (24/110/6), SFN (24/110/7), SFN (20/110/7), SFN (16/110/7) та SFN (12/110/7).

Використання SFN (24/110/9), SFN (24/110/6) та SFN (20/110/7) є неможливим внаслідок високої дисперсності, а зразок SFN (20/110/8) продемонстрував найгірше видалення гуматів серед усіх сорбентів серії SFN.

Сорбційний матеріал SFN (24/110/7) теж має один суттєвий недолік – збільшення колірності води за низьких доз внаслідок хімічних процесів між органічними речовинами та сполуками феруму, а, отже, використання зразка SFN (24/110/7) теж є небажаним. Тобто, серед найбільш кристалічних зразків можуть бути використані лише SFN (16/110/7) та SFN (12/110/7).

6.2.7 Адсорбція арсенат-іонів на суспензійних сорбентах серії SFN

У випадку видалення As(V) для визначення оптимальної дози, як і у випадку гуматів, використано зразок SFN (24/110/7), оскільки він має базові умови синтезу (24 години, 110°C, pH 7). Модельна вода містила 560 мкг As(V)/дм³ у вигляді розчину Na₂HAsO₄ у деіонізованій воді. Тривалість адсорбції становила 2 години, pH модельної води 6,8. Використовувались наступні дози сорбенту: 1; 2; 3; 5; 10; 15; 25; 50; 100; 110; 120 мг/дм³. Концентрація As(V) вимірювалась в фільтраті за допомогою автоматичного аналізатора Systeа Easy Chem. На Рис. 6.21 показано криву вибору дози.

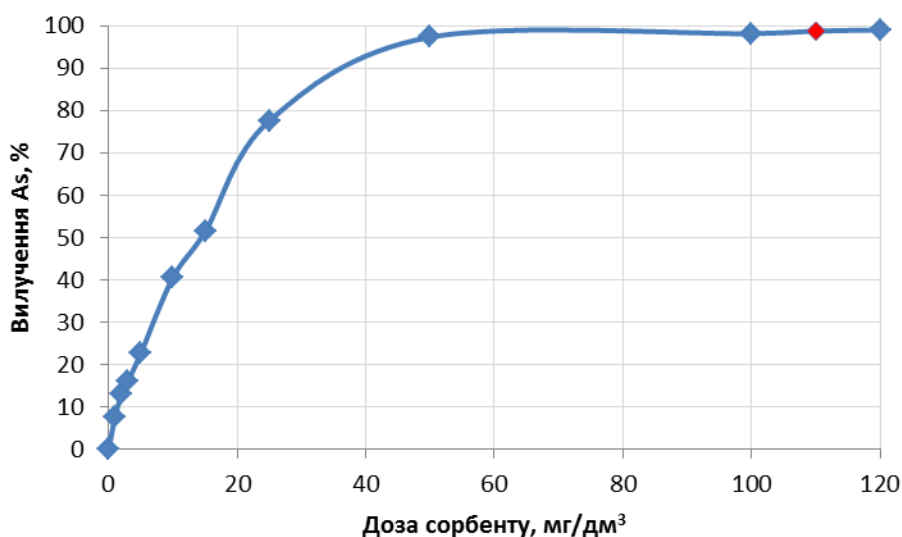


Рис. 6.21 Видалення арсену за різних доз сорбенту SFN (24/110/7).

Згідно Рис. 6.21, доза сорбенту 110 мг/дм³ є достатньою, оскільки у цьому випадку залишкова концентрація арсену (7 мкг As (V)/дм³) була нижчою за нормативний рівень (10 мкг As/дм³). Також досліджено вплив pH

на ефективність видалення As(V). Для цього дослідження обрано зразки серії SFN з максимально різними формами сполук заліза: SFN (24/110/7) з переважаючою фазою α -Fe₂O₃ та SFN (2/110/7), який складається з аморфної гідратованої фази. Було використано меншу за необхідну дозу адсорбенту (25 мг/дм³), щоб зробити можливим спостереження не тільки негативних ефектів, а й позитивних. Тривалість сорбції становила 2 години. рН модельних доводились до потрібних значень 1 М розчинами NaOH або HCl. Встановлено, що в межах рН 6,2-8,6 ефективність сорбентів змінювалась незначно (76,0% \pm 1,2% для SFN (24/110/7) та 72,4% \pm 3,4% для SFN (2/110/7)), а, отже, рН води не має суттєвого впливу на ефективність видалення As(V), та регулювання рН не є необхідним.

У Таблиці 6.11 наведено інформацію щодо здатності ферумвмісних сорбційних матеріалів серії SFN видаляти арсенат-іони. Модельна вода містила 500 мкг As(V)/дм³ у вигляді розчину Na₂HAsO₄ у деіонізованій воді. Тривалість адсорбції: 5, 20 та 30 хвилин; рН води модельної води 6,8; доза сорбенту становила 110 мг/дм³.

Таблиця 6.11

Видалення As(V) за допомогою сорбентів серії SFN

Адсорбенти	Ступінь вилучення As, %		
	5 хв	20 хв	30 хв
SFN (2/110/7)	85,3	91,3	92,0
SFN (4/110/7)	88,9	92,1	92,8
SFN (8/110/7)	91,1	92,3	93,0
SFN (12/110/7)	88,4	94,0	95,2
SFN (16/110/7)	93,7	95,2	98,0
SFN (24/110/7)	93,5	96,6	98,2
SFN (24/70/7)	79,5	86,7	87,5
SFN (24/80/7)	78,4	86,5	87,7
SFN (24/90/7)	86,0	87,0	87,1
SFN (24/100/7)	88,2	89,7	90,3
SFN (24/110/8)	85,8	87,2	88,5

У контексті видалення арсенат-іонів найбільш перспективним виглядають два зразки: SFN (16/110/7) та SFN (24/110/7) (рН осадження 7,

температурою термообробки 110 °С та тривалостями термообробки 16 та 24 години). Оскільки, тільки ці два зразки за 30 хв адсорбції очистили воду до номативного значення за арсеном. Ці ж зразки є продемонстрували одні з найкращих результатів у видаленні гуматів. Але використання SFN (16/110/7) є доцільнішим згідно інших експериментів (тест капілярного просочування, видалення гуматів тощо).

6.2.8 Морфологія суспензійних сорбентів серії SFU

Іншим способом, що дозволяє отримати кристалічні частинки без прогудження стадій висушування та прожарювання, є гомогонне осадження. У випадку ферумвмісних сорбційних матеріалів серії SFU для синтезу було використано здатність карбаміду у розчині при нагріванні гідролізувати з утворенням аміаку. Детально методики синтезу сорбентів серії SFU наведено у Розділі 2.

На Рис. 6.22 показано краплі ферумвмісних суспензійних сорбційних матеріалів серії SFU.



Рис. 6.22 Синтезовані зразки серії SFU.

Співвідношення карбаміду та феруму (III) хлориду в значній мірі впливає на розміри утворених частинок та, можливо, і на синтезовану фазу, оскільки зразок зі співвідношенням 15 (SFU (15/30)) має коричневий колір, характерний для аморфної гідроксидної фази. Зразок зі співвідношенням 5

(SFU (5/30)) є дуже мілкодисперсним (частинки менше 1 мкм), що є небажаним для мікрофільтрційних мембран.

Суттєвою відмінністю сорбентів серії SFU, одержаних гомогенним осадженням, від сорбентів серії SFN, отриманих гідротермальним методом, є те, що для них характерними є частинки сферичної форми і майже однакових розмірів (Рис. 6.23), що зручно для використання у сорбційно-мембранному методі очищення.

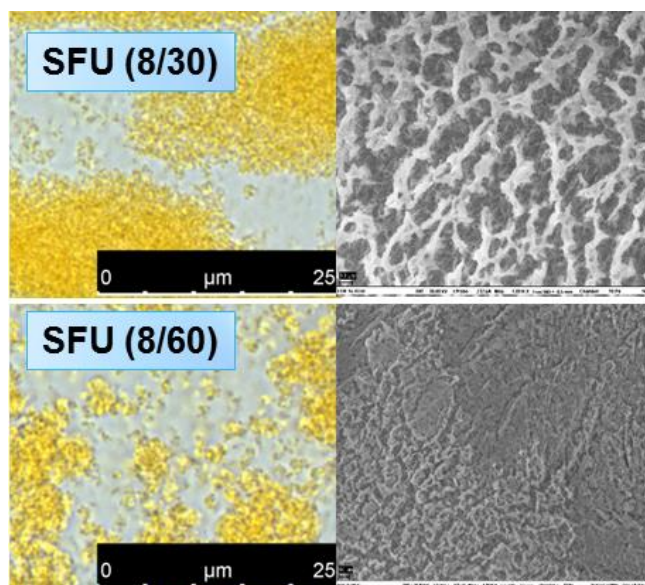


Рис. 6.23 Світлова та ESEM мікроскопії зразків SFU (8/30) та SFU (8/60).

Як видно з Рис. 6.23, SFU (8/30) та SFU (8/60) демонструють рівномірну структуру (дрібні частинки розміром близько 0,5-2 мкм) гірничного кольору, а при збільшенні тривалості термообробки досягається лише незначне укрупнення частинок суспензійного сорбенту. Така однорідність утворених частинок пояснюється тим, що у випадку гомогенного осадження частинки повільно формуються з розчину з рівномірною концентрацією осаджувача та не зазнають більше ніяких деструктивних процедур.

6.2.9 Фільтраційні властивості та будова сорбентів серії SFU

Для встановлення здатності матеріалу утримувати воду було проведено тест капілярного просочування. Тобто, для сорбційно-мембранного методу

очищення доцільним є вибір зразків з мінімальним часом утримування вологи. На Рис. 6.24 наведено гістограму часу капілярного просочування для ферумвмісних сорбційних матеріалів серії SFU.

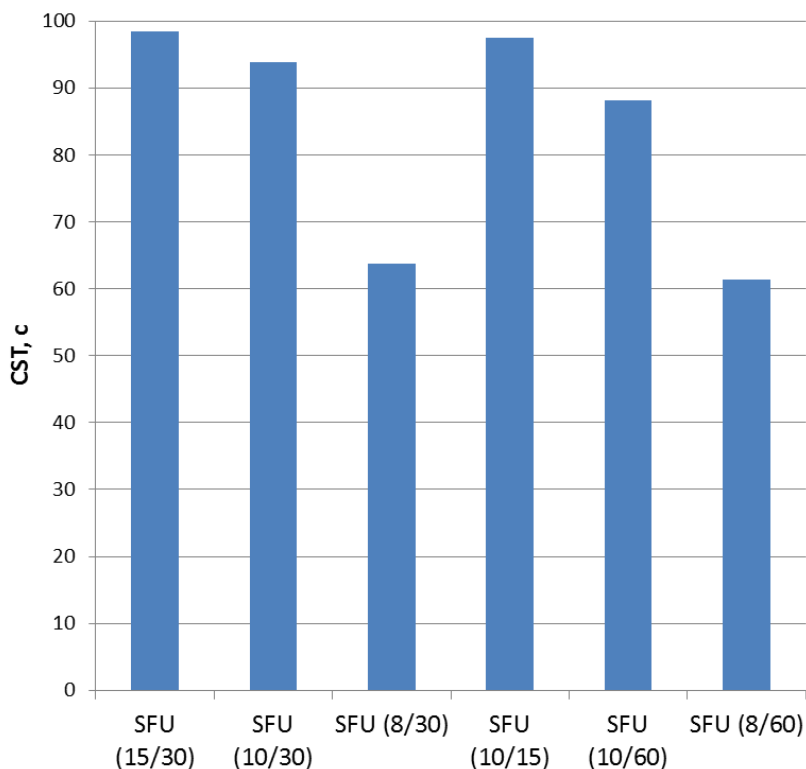


Рис. 6.24 Результати теста капілярного просочування для сорбентів серії SFU.

Згідно тесту капілярного просочування, найбільш перспективними є сорбенти SFU (8/30) та SFU (8/60), які відрізняються лише тривалістю термообробки, тобто 30 чи 60 хвилин. Оскільки, вони демонструють майже однаковий результат (63,7 та 61,3 с), то задля зменшення собівартості сорбційного матеріалу доцільно обрати термообробку лише 30 хв.

За даним рентгенівського дифракційного аналізу, у найбільш перспективних в контексті відокремлення на мембрані зразків серії SFU (SFU (8/30) та SFU (8/60)) переважаючою фазою виявився ферум(III) оксигідроксид (Рис. 6.25).

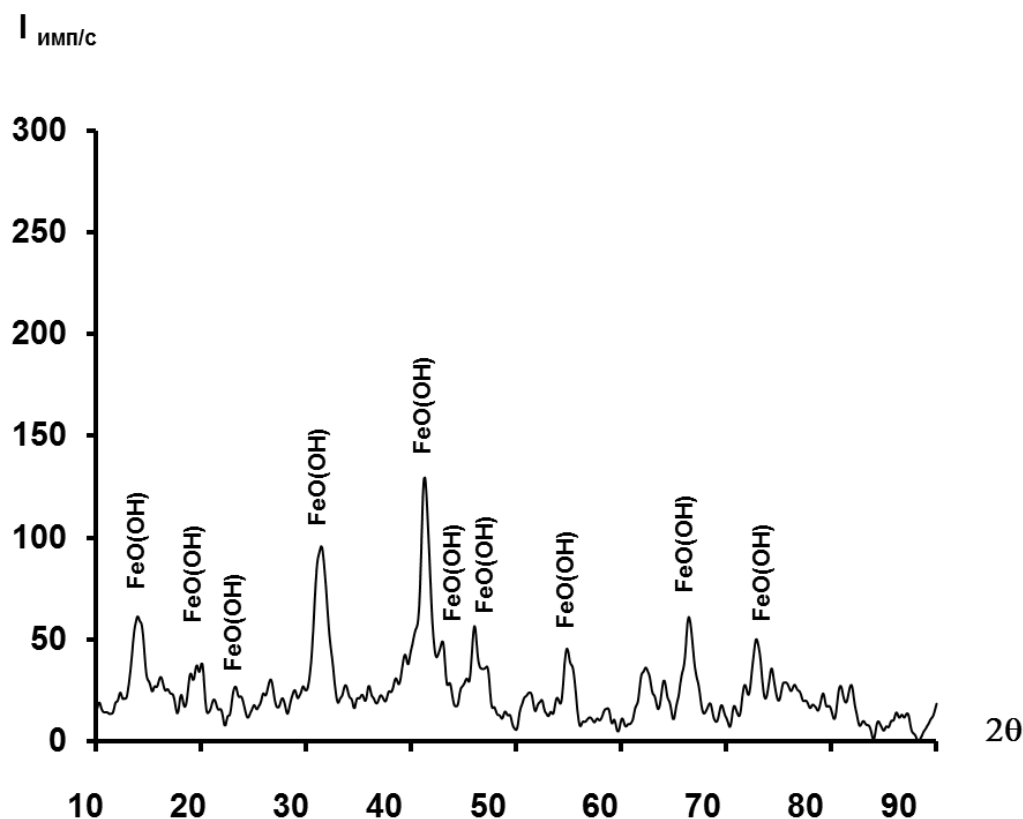


Рис. 6.25 Дифрактограма зразка SFU (8/30).

Саме з наявністю ферум(III) оксигідроксиду може бути пов'язана вища ефективність сорбентів серії SFU порівняно зі зразками серії SFN (де ця фаза практично відсутня) по відношенню до гуматів.

6.2.10 Адсорбція сполук арсену сорбентами серії SFU

Для перевірки ефективності ферумвмісних сорбційних матеріалів серії SFU по відношенню до арсенатів та арсенітів було здійснено ряд сорбційних дослідів для модельних вод з різним вмістом арсену (500, 2000, 4000, 10000, 12000 та 15000 мкг/дм³). Доза сорбенту становила 50 мг/дм³.

На Рис. 6.26 наведено гістограму сорбції арсенат-іонів для модельних вод різної концентрації.

Для кожної точки було розраховано питому адсорбцію у мг As(V)/дм³.

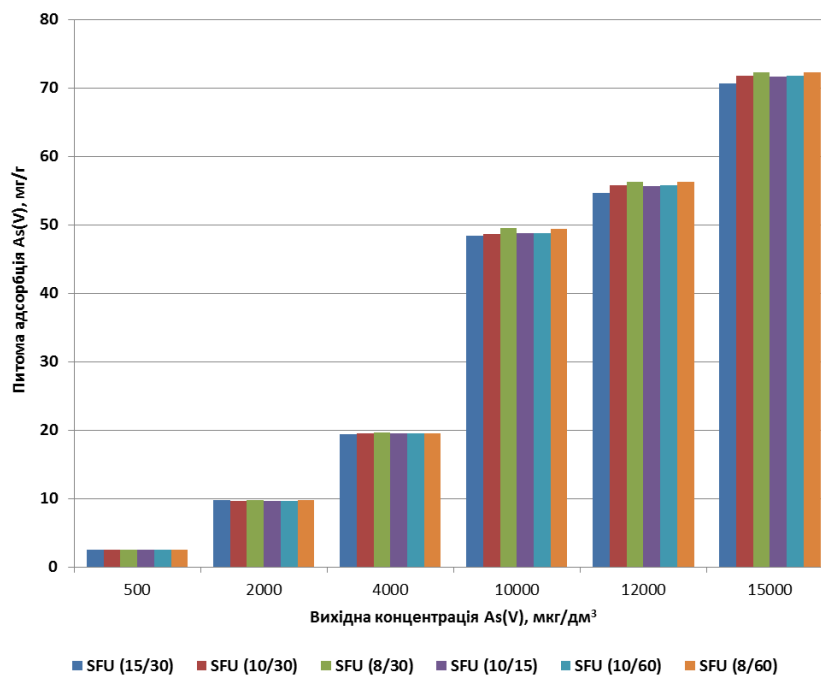


Рис. 6.26 Адсорбція арсенат-іонів сорбентами серії SFU.

Серед всіх ферумвмісних сорбційних матеріалів серії SFU зразок SFU (8/30) продемонстрував найвищу питому адсорбцію As(V) (72,3 мг/дм³) за вихідного вмісту арсену у розчині 15000 мкг/дм³.

Оскільки в підземних водах арсен часто зустрічається у вигляді арсенітів, то було досліджено і адсорбцію As(III) на ферумвмісних сорбційних матеріалах серії SFU (Рис. 6.27).

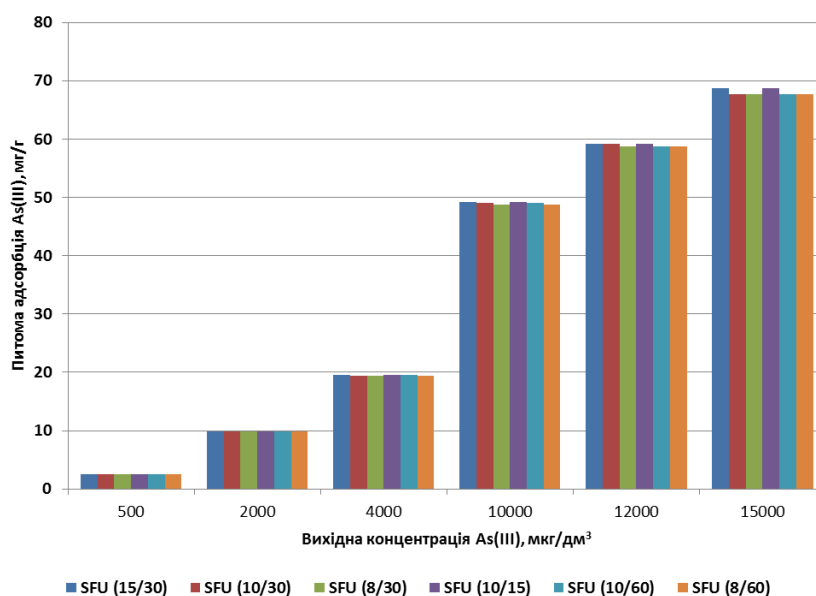


Рис. 6.27 Адсорбція арсеніту сорбентами серії SFU.

Варто відзначити, що всі зразки серії SFU демонструють схожі сорбційні властивості по відношенню до арсенат- та арсеніт-іонів, а саме питомі адсорбції арсенат- та арсеніт-іонів близько 70 мг As/г.

Оскільки крім арсенатів, арсенітів чи гумінових комплексів арсен ще може бути присутнім у воді у вигляді арсено-ароматичних сполук переважно штучного походження, то було досліджено і сорбційну активність зразка SFU (8/30) відносно $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ (Рис. 6.28).

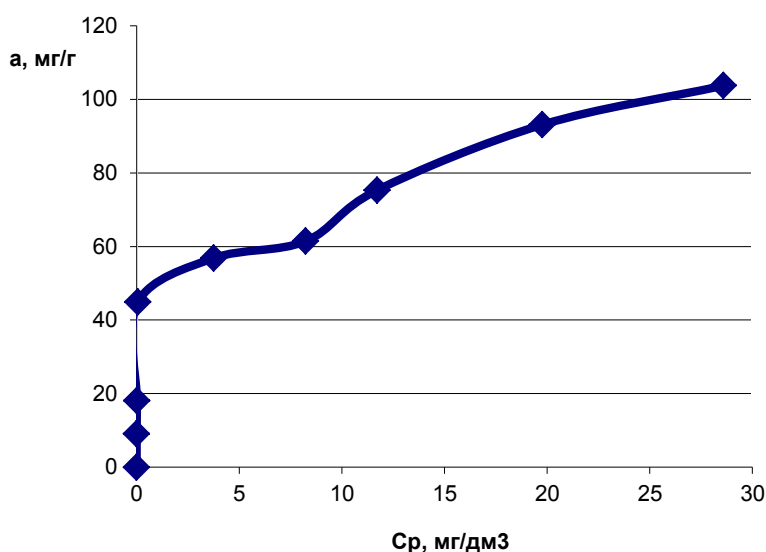


Рис. 6.28 Ізотерма сорбції $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ на зразку SFU (8/30).

Як видно з рисунків, у випадку всіх досліджених арсеновмісних забрудників (арсенат, арсеніт, $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$) суспензійний сорбент SFU (8/30) демонструє високу ефективність.

6.2.11 Порівняння суспензійних сорбентів серій SFU та SFN щодо гуматів

Для вибору найбільш ефективного та відповідаючого вимогам сорбційно-мембранної технології сорбенту необхідно порівняти найкращих представників серій SFU та SFN, оскільки, внаслідок різних методів та умов

синтезу ці ферумвмісні сорбційні матеріали мають суттєві відмінності у морфології, складі, здатності утримувати воду та адсорбційній активності.

На Рис. 6.29 наведено порівняння найбільш перспективних по відношенню до гуматів зразків серій SFU та SFN.

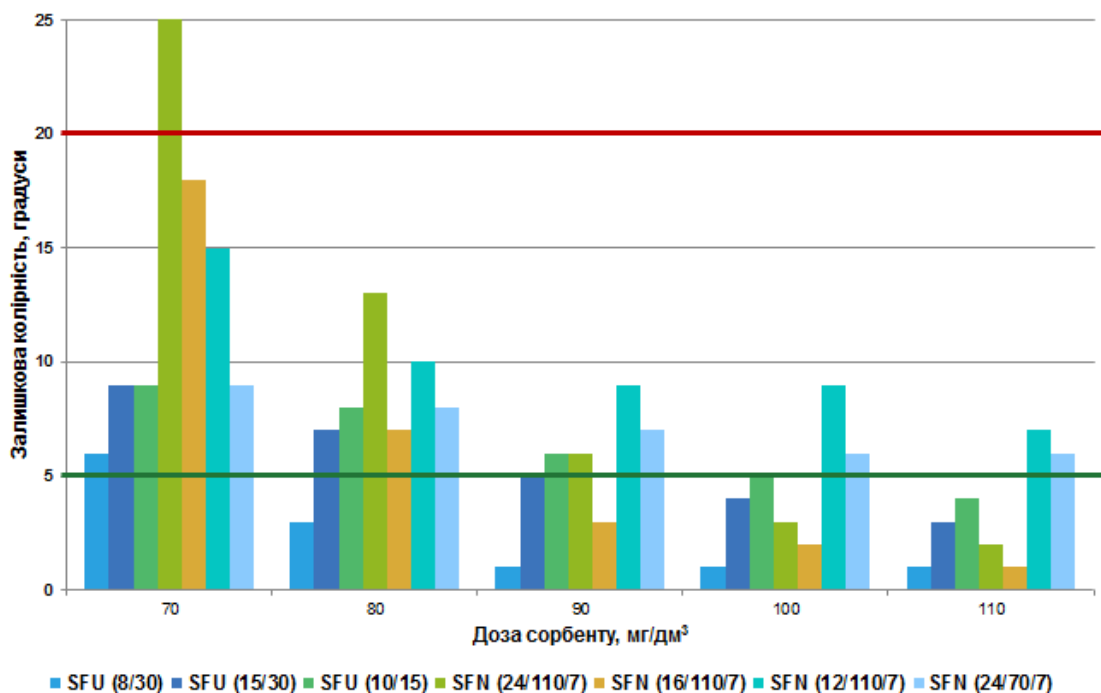


Рис. 6.29 Видалення гуматів з медельних вод сорбентами серій SFU та SFN.

Порівнюючи найефективніші зразки серій SFU та SFN, можна зробити висновок, що SFU (8/30) демонструє найкращу сорбційну ефективність щодо гуматів, вже за дози сорбенту 80 мг/дм³ видаляючи 95,6% гуматів та очищаючи воду до залишкової колірності 3 градуси, що задовольняє не тільки нормативні вимоги України та країн ЄС, а дозволяє отримати воду з візуально непомітним забарвленням, що є суттєвою перевагою з точки зору споживачів.

Можна припустити, що висока сорбційна ефективність сорбентів серії SFU при видаленні гуматів пояснюється складом сорбенту, оскільки основним компонентом SFU (8/30) виступає FeOOH , який практично не зустрічається в сорбентах серії SFN, тому цей адсорбент видаляє гумати краще, ніж Fe_2O_3 та аморфні гідратовані адсорбенти.

Також варто згадати, що зразок SFU (8/30) демонструє суттєво коротший середній час капілярного просочування (63,7 с), ніж SFN (24/110/7) (260,2 с), SFN (16/110/7) (193,6 с) чи SFN (12/110/7) (121,5 с). Таким чином, суспензійний сорбент SFU (8/30) є перспективніший для комбінованих адсорбційно-мембранних систем, ніж зразки серії SFN.

6.2.12 Видалення суспензійних сорбентів на мембрані

Простим і ефективним способом відділення дрібнодисперсних адсорбентів від води є використання мікрофільтраційної мембрани. Частинки сорбентів не тільки здатні ефективно адсорбовувати сполуки арсену та гумати, а й показали здатність захищати мікрофільтраційну мембрану від колоїдного фоулінгу. Для перевірки цієї властивості крізь мембрану пропускався сильно розведений розчин крохмалю (0,00015%), який на поверхні мембрани швидко формував плівку, що майже не видалялась зворотніми промивками. Розчин крохмалю був обраний для експериментів по фоулінгу завдяки легкому виявленню та здатності утворювати гелевий шар на поверхні мікрофільтраційної мембрани при пропусканні крізь неї.

Було досліджено три різні режими, а саме: 1) використання мембрани без адсорбенту; 2) використання мембрани з нанесеним шаром адсорбенту та 3) фільтрація суміші води та адсорбенту крізь мембрану (Рис. 6.30).

На Рис. 6.30(1) показана принципова модель фільтрації води з високим вмістом високомолекулярних органічних домішок крізь мікрофільтраційну або ультрафільтраційну мембрану.

Перший етап – це надходження неочищеної води на мембрану. Другий етап – фільтрація крізь мікрофільтраційну мембрану. Високомолекулярні органічні речовини утворюють на поверхні мембрани шар гелю і закупорюють пори. Крізь мікрофільтраційну мембрану здатні проникати низькомолекулярні речовини та різні іони, наприклад арсенати. Тому ефективність очищення є недостатньою, оскільки вода після мембрани

матиме високу залишкову колірність, а видалення арсенату буде майже нульовим.

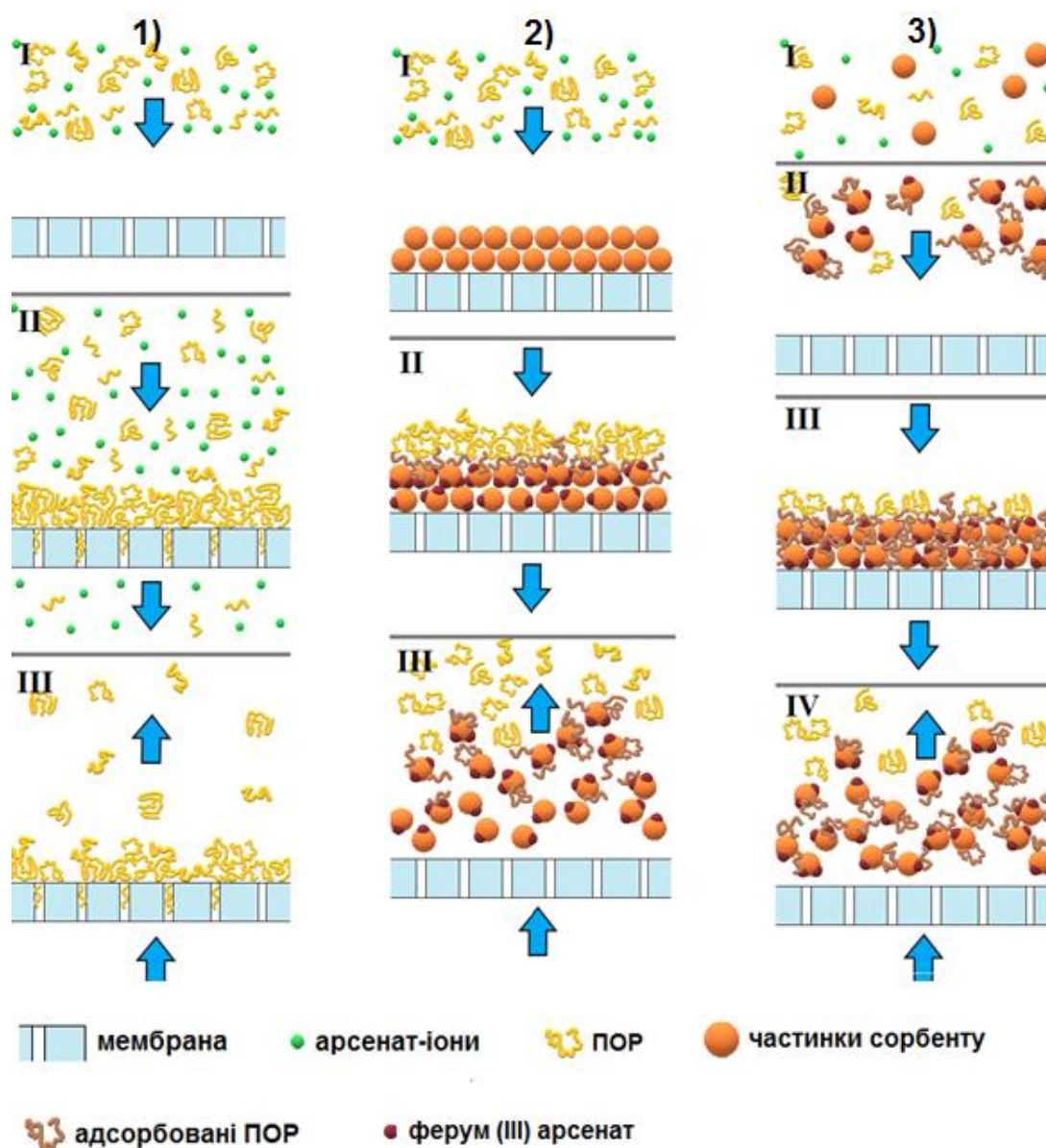


Рис. 6.30 Принципові моделі трьох різних режимів очищення.

Третя стадія – зворотна промивка. Основна частина утвореного шару гелю не може бути видалена простою зворотною промивкою внаслідок прилипання природних органічних речовин до мембрани.

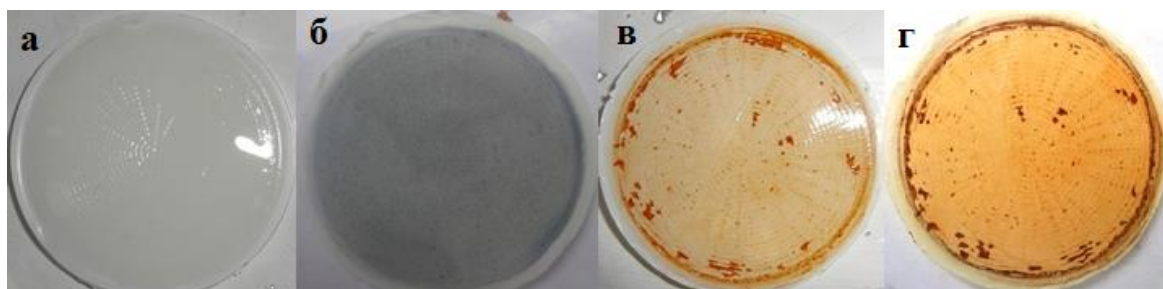
На Рис. 6.30(2) описана фільтрація крізь мембрану з попередньо нанесеним шаром дрібнодисперсного сорбенту.

Перед обробкою частина розведеної суспензії адсорбенту подавалась на мембрану і в результаті дії трансмембранного тиску формувався захисний

шар. Перша стадія – це надходження вихідної води на мембрану з попередньо нанесеним адсорбуючим шаром. Другим кроком було очищення води. Такі домішки, як арсенати, арсеніти чи гумати, здатні адсорбуватись на частинках ферум(III) оксигідроксиду. Хоча арсенат-іони є меншими за розміром, ніж розмір пор мембрани, але частинки адсорбенту мають більший діаметр, ніж пори. Отже, сполуки арсену іммобілізуються у вигляді нерозчинного ферум(III) арсенату чи інших сполук на поверхні частинок адсорбенту, які можуть легко відокремлюватись від води внаслідок своїх розмірів. Також органічні домішки утворюють шар гелю не на самій мембрані, а поверх захисного шару сорбенту. Третя стадія – це очищення мембрани за допомогою процесу зворотної промивки. Оскільки гелевий шар, прилипає на захисний шар сорбенту, то під час зворотної промивки органічні забрудники видаляються разом з частинками ферум(III) оксигідроксиду.

На Рис. 6.30(3) наведено принципову модель фільтрування суміші адсорбент-вода крізь мембрану. Перша стадія – це змішування вихідної води та суспензії сорбенту. Другий етап – це взаємодія між частинками адсорбенту та домішками. Арсенати та арсеніти здатні іммобілізуватись на поверхні частинок ферум(III) оксигідроксиду внаслідок утворення нерозчинного ферум(III) арсенату. Видалення фосфатів здійснюється за схожим механізмом. Оскільки природні органічні речовини є сумішшю багатьох компонентів з різними властивостями, то частина цих сполук може адсорбувалась, а інша частина зпливатись у розчині. Третій крок – це розділення. Адсорбент з іммобілізованими домішками здатний утворювати захисний шар на поверхні мембрани, на якому і затримуються неадсорбовані органічні речовини. Четверта стадія – це зворотна промивка, під час якої потік води видаляє адсорбент з іммобілізованими забруднювачами. Після зворотної промивки мембрана повністю відновлює свої фільтраційні властивості.

На Рис. 6.31 доведено ефективність захисного адсорбуючого шару. Колоїдний фоулінг моделювався за допомогою розчину крохмалю з концентрацією 0,00015%. А в якості мікрофільтраційної мембрани використовувались мембранні фільтри з ацетату целюлози з розміром пор 0,45 мкм. Після зворотної промивки залишковий крохмаль виявлявся через забарвлення розчином йоду.



а) мембранний фільтр після зворотної промивки (без захисту адсорбентом); б) мембранний фільтр після зворотної промивки (без захисту адсорбенту), забарвлений розчином йоду; в) мембранний фільтр після зворотної промивки (режим з використанням сорбенту SFU (8/30)); г) мембранний фільтр після зворотної промивки (режим з використанням сорбенту SFU (8/30)), забарвлений розчином йоду.

Рис. 6.31 Запобігання колоїдному фоулінгу.

Як видно з Рис. 6.31а, крохмаль утворює на поверхні мембрани шар гелю, який неможливо видалити під час зворотної промивки. Після нанесення розчину йоду цей шар набуває синього кольору (Рис. 6.31б). Отже, при такому способі моделювання колоїдний фоулінг дуже легко виявити. У разі застосування сорбційно-мембранного методу очищення, крохмаль не утворював плівку гелю на самій мембрані, а лише на шарі сорбенту SFU (8/30), що підтвердилось відсутністю синього забарвлення після йодного підбарвлення мембранного фільтру (Рис. 6.31г).

Отже, ферумвмісний суспензійний матеріал SFU (8/30) виявився ефективним не лише як сорбент, а й як реагент для запобігання колоїдного фоулінгу.

Більш детальну інформацію про всі три режими очищення наведено у Таблиці 6.12.

У першому випадку (без використання сорбенту) швидкість фільтрації різко зменшилася під час мембранної фільтрації внаслідок утворення стійкого шару гелю на поверхні мембрани, що перешкоджав проходженню води. У цьому випадку зворотна промивка не дала значного ефекту, оскільки крохмаль приставав до поверхні мембрани.

Таблиця 6.12

**Вплив сорбенту SFU (8/30) на захист мембрани від
колоїдного фоулінгу**

	1) Без сорбенту	2) Мембрана з нанесеним сорбентом	3) Змішаний процес
Початкова швидкість, м/год	0,517	0,736	1,302
Час зменшення швидкості вдвічі, хв	0,43	2,5	3,0
Ефективність зворотної промивки	4,67%	Повне відновлення	Повне відновлення

Таким чином, використання сорбенту SFU (8/30) дозволило повністю відновити пропускну властивість мембрани після зворотної промивки, яка слугувала для видалення з мембрани шару сорбенту. Протягом 10 циклів не спостерігалось погіршення швидкості фільтрації після помивки, порівняно з вихідною.

Причому спосіб з попереднім змішуванням суспензії сорбенту з водою в плані продуктивності фільтрації показав кращі результати, ніж спосіб з попереднім нанесенням захисного шару сорбенту на мембрану.

6.2.13 Перевірка найефективнішого зразка сорбенту на реальних підземних водах

В Україні підземні води з найбільшим вмістом арсену знаходяться в районі Рахів-Тисинського глибинного поперечного розлому, що зумовлено виходом арсеновмісних гірських порід з глибинних шарів.

Було досліджено два зразки (Таблиця 6.13), відібраних поблизу с. Кваси Закарпатської області, для яких є характерними високий вміст арсену у слабко-кислому середовищі.

Таблиця 6.13

Перевірка сорбенту SFU (8/30) на арсеновмісних природних водах

Зразок води №1		
Доза, мг/дм ³	C _{As} , мкг/дм ³	pH
Вихідна вода	16733	6,46
50	3133	7,70
110	1067	8,15
200	<5	8,42
Зразок води №2		
Доза, мг/дм ³	C _{As} , мкг/дм ³	pH
Вихідна вода	13263	6,02
50	2825	7,16
110	803	7,65
200	<5	8,03

Незважаючи на дуже високий вміст арсену у вихідних водах (16733 та 13263 мкг/дм³), що більше ніж в 1673 та 1326 рази, відповідно, перевищує ГДК по вмісту арсену у питній воді, доза 200 мг/дм³ сорбенту SFU (8/30) дозволила очистити воду до безпечної якості.

6.2.14 Перевірка найефективнішого зразка сорбенту на реальних поверхневих водах

Також було перевірено сорбент SFU (8/30) на Дніпровській воді (відібраної у м. Києві в районі ст. м. «Гідропарк»), яка виступила прикладом

високозабарвленої природної води, що містить фосфати. Основні показники вихідної води наведено у Таблиці 6.14.

Таблиця 6.14

Деякі показники Дніпровської води

Показник	Значення
pH	7,76
Лужність, ммоль/дм ³	3,4
ХСК, мг O ₂ /дм ³	56

Оскільки тривалість стадії змішування в значній мірі впливає на ефективність очищення, то було досліджено вплив часу контакту на видалення фосфатів за дози сорбенту 110 мг/дм³ (Рис. 6.32).

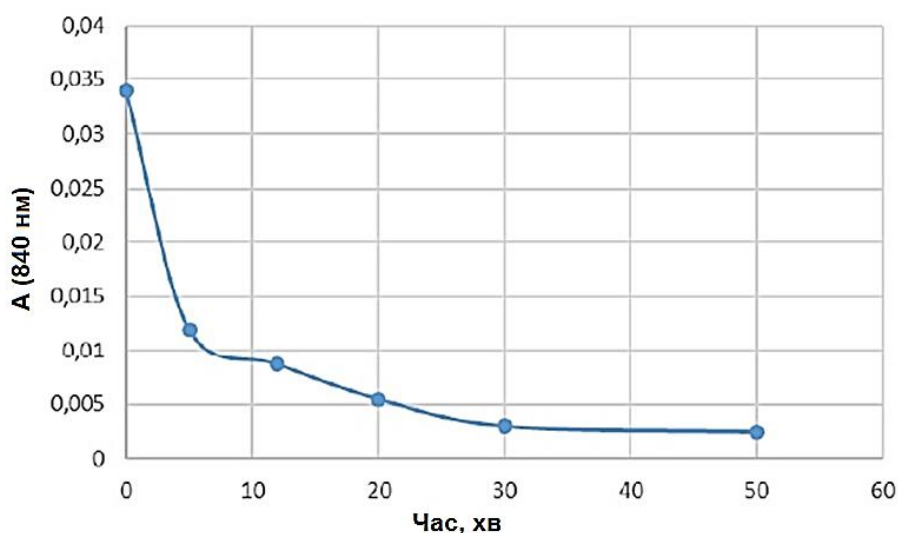


Рис. 6.32 Вплив тривалості стадії змішування на ефективність очищення.

Віссю одинат в даному випадку виступає оптична густина за довжини хвилі 840 нм, оскільки вода може містити не тільки фосфати, а й домішки сполук арсену, які визначаються у вигляді синього комплексу за цієї довжини хвилі.

Згідно з Рис. 6.32, 30 хвилин було достатньо для ефективного видалення арсенатів та фосфатів. Таким чином, наступні експерименти

здійснювались за тривалості стадії змішування 30 хвилин. Результати очищення для різних доз сорбенту SFU (8/30) наведено у Таблиці 6.15.

Таблиця 6.15

Вплив дози сорбенту на якість очищення

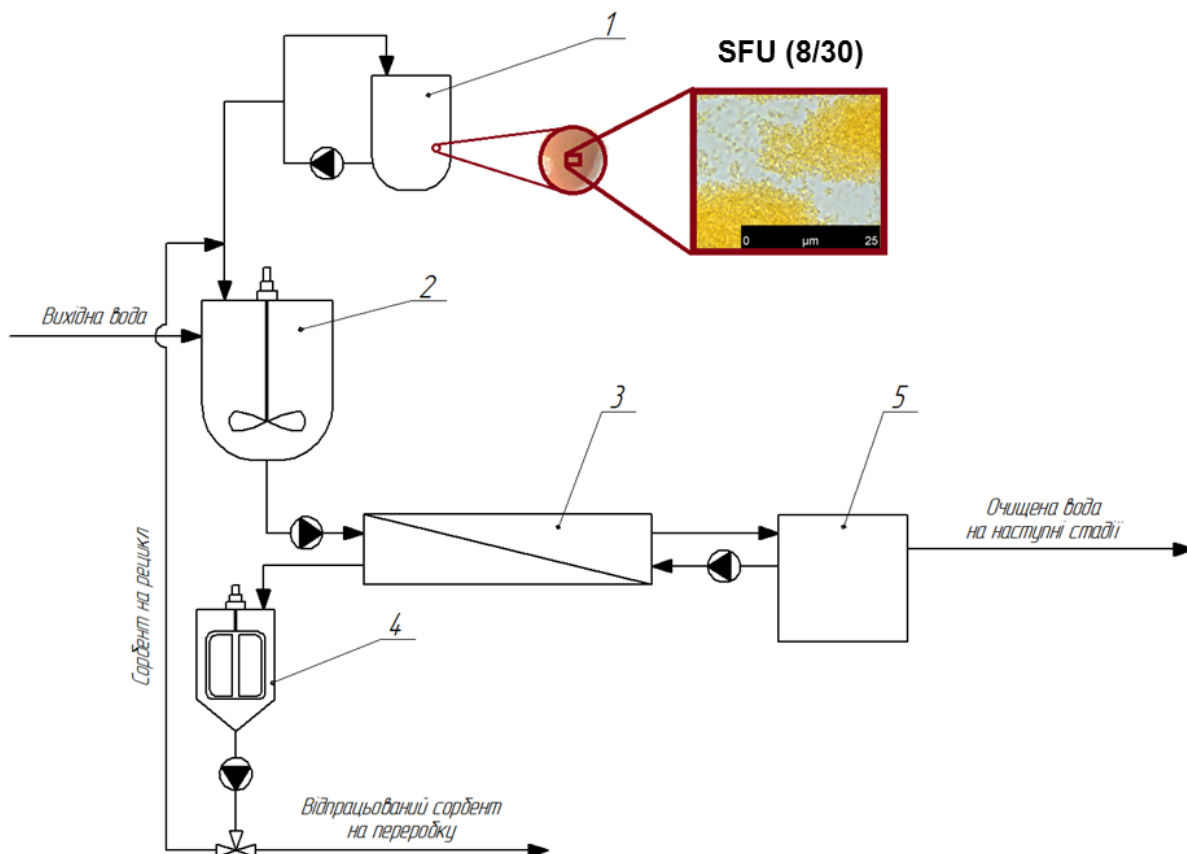
Доза адсорбенту, мг/дм ³	50	110	150
A/A_0 (840 нм)	0,284	0,088	0,069
$A_{\text{зал}}$ (840 нм)	0,010	0,003	0,002
A/A_0 (450 нм)	0,636	0,517	0,379
A/A_0 (254 нм)	0,881	0,787	0,721
рН після адсорбції	8,05	8,12	8,15
Лужність після адсорбції, ммоль/дм ³	3,4	3,8	4,4
Швидкість фільтрації, м/год	4,08	2,60	1,88
ХСК після адсорбції, мг О ₂ /дм ³	24	16	12

Фосфати було видалено практично повністю, суттєво знижено вміст жовтозабарвлених сполук, але в значно меншій мірі видалено сполуки, що мають в своїй будові ароматичне кільце (UV-254). Також з підвищенням дози зростали лужність та рН води після очищення, що можна пояснити вивільненням гідроксид-іонів у розчин, внаслідок заміни ОН-груп адсорбенту іншими аніонами.

6.2.15 Принципова схема очищення

На підставі проведених досліджень запропоновано принципову схему очищення, в якій реалізовано новий підхід до видалення відпрацьованих сорбційних матеріалів (Рис. 6.33).

Суспензія сорбенту з баку 1 дозується у апарат з мішалкою 2, де відбувається змішування вихідної води з суспензією сорбенту. За необхідності можна додавати органічні домішки для зменшення тертя між частинками та мембраною.



1 – бак для зберігання суспензії сорбенту; 2 – апарат для змішування суспензії з водою; 3 – мікрофільтраційні мембрани; 4 – бак для суспензії зі зворотної промивки мембрани; 5 – резервуар очищеної води.

Рис. 6.33 Принципова схема очищення.

Після чого суміш подається на мікрофільтраційні мембрани 3, де виділяється очищена вода, що поступає в резервуар 5 для усереднення і збергання. Відпрацьований сорбент зворотною промивкою видаляється з поверхні мембрани та поступає в бак з мішалкою 4, звідки суспензія подається або на рецикл, або на утилізацію.

В лабораторних умовах використовувались скловолоконні (з розміром пор 1 мкм) та ацетат целюлозні (з розміром пор 0,45 мкм) мембранні фільтри.

В промислових масштабах доцільним є використання керамічних пластинчатих чи полімерних пусто волоконних мембранних елементів з розмірами пор 0,5-1,0 мкм, оскільки елементи рулонного типу можуть засмічуватись суспензією сорбенту внаслідок невеликих розмірів каналів.

Висновки до розділу 6

За результатами проведених експериментальних досліджень можна зробити наступні висновки:

- експериментально доведено доцільність використання ФСМ у вигляді суспензій в протипагу зернистим композитним (на основі активованих вуглів) та порошковим зразкам;
- дослідження щодо сорбційного вилучення ФСМ сполук арсену та гуматів показали, що найбільш перспективними сорбентами є матеріали на основі фази FeOOH , які характеризуються високою питомою адсорбцією арсенат- та арсеніт-іонів (близько 70 мг As/г), невеликим часом капілярного просочування (61,3-63,7 с) та вищою, ніж у інших синтезованих матеріалів, сорбційною ефективністю відносно гуматів;
- синтезований ферум(III) оксигідроксид ефективно видаляє сполуки арсену різного походження (арсенати, арсеніти, арсеноароматичні та гумінові сполуки);
- випробування на реальних підземних та поверхневих водах дозволили встановити, що синтезований оксигідроксид феруму (III) ефективно видаляє сполуки арсену та органічні речовини не тільки з модельних вод, а й з природних, дозволяючи досягнути нормативних вимог;
- розроблено та обгрунтовано використання комбінованого методу «дрібнодисперсний адсорбент/мембрана» для очищення арсеновмісних вод різного складу та походження, який дозволяє не тільки ефективно очищати води від сполук арсену та гуматів, а й захистити мембрани від колоїдного фолінгу, оскільки шар відпрацьованого сорбенту легко видаляється зворотною промивкою, повністю відновлюючи пропускі властивості мембрани (перевірено на 10 циклах).

Результати досліджень даного розділу приведено в наступних публікаціях:

1. **M. Litynska**, R. Antoniuk, N. Tolstopalova, I. Astrelin. (2019). Ferric Oxyhydroxide as Fouling Prevention Reagent for Low-Pressure Membranes. J. Ecol. Eng., 20(3), 77–84.

2. Патент України на корисну модель №123917. Спосіб синтезу дрібнодисперсного оксигідроксиду заліза (III) для комбінованої сорбційно-мембранної технології водоочищення: **Літинська М.І.**, Антонюк Р.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. Заявл. 18.10.2017. Опубл. 12.13.2018. Бюл. №5.

3. Патент України на корисну модель №133214, МПК B01J20/06, B01J20/20, B01J20/282. Спосіб синтезу допованого оксигідроксидом заліза (III) активованого вугілля для видалення сполук арсену з водного середовища: **Літинська М.І.**, Гусак А.В. Заявл. 29.10.2018. № u201810705. Опубл. 25.03.2019. Бюл. № 6.

4. **Litynska M.**, Tolstopalova N., Astrelin I. (2017). Influence of preparation conditions on As(V) sorption efficiency applying activated carbon doped by iron oxyhydroxide. 5th International Water Forum «Water Resources and Climate». Minsk. Republic of Belarus, 59-62.

5. **Litynska M.**, Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. (2017). Iron (III) oxyhydroxide and iron (III) oxide as adsorbents for arsenic (V) removal from water phase. Збірка матеріалів V Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», Київ, 40-41.

6. **Litynska M.**, Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. (2017). Influence of carrier type on arsenic (V) removal by activated carbon-iron (III) oxyhydroxide adsorbents. Збірник тез доповідей Наукової конференції молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 35-36.

7. **Litynska M.**, Maletskyi Z. (2017). Characterization of iron-based fine particle adsorbents. Ukrianian-Polish Scientific Conference «Membrane and sorption processes and technologies», Membrane Research Center of NaUKMA, Київ, 167-169.

8. **Літинська М.І.**, Антонюк Р.І. (2018). Спосіб моделювання колоїдного фоулінгу. Збірник тез доповідей учасників VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 156.

9. Гусак А.В., **Літинська М.І.** (2018). Вилучення сполук арсену з водного середовища за допомогою зернистих адсорбентів. Збірник тез доповідей учасників VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 157.

10. Гусак А.В., **Літинська М.І.**, Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2018). Видалення арсено-ароматичних забрудників із водного середовища. Матеріали конференції Всеукраїнської науково-методичної конференції «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи», Шостка, 11.

11. **Літинська М.І.**, Антонюк Р.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2018). Запобігання колоїдного фоулінгу мікрофільтраційних мембран. Матеріали Всеукраїнської науково-методичної конференції «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи», Шостка, 21.

12. **Litynska M.**, Maletskyi Z. (2018). Adsorption of NOM by Heated Iron Oxide Particles (HIOP) at different pH. Збірка матеріалів II Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення», Київ, 59-61.

13. **Литинская М.И.**, Антонюк Р.И., Толстопалова Н.М., Астрелин И.М. (2018). Синтез и использование оксигидроксида железа (III) в очистке природных и сточных вод. Материалы Международной научно-практической конференции «Вода – важный фактор для устойчивого развития», Душанбе, 96-101.

14. **Litynska M.**, Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. (2018). Influence of Synthesis Conditions on Particle Sizes for Precipitation of Ferric Oxyhydroxide. Book of abstracts of 2nd International conference of innovations in natural science and engineering, Kyiv, 200-201.

15. **Litynska M.**, Tolstopalova N., Astrelin I. (2019). Water Quality Problems in Carpathian Region. Матеріали Вісімнадцятої міжнародної науково-практичної конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону / Проблеми охорони та раціонального використання», Львів, 198-199.

16. **Litynska M.**, Tarabaka V., Tolstopalova N., Astrelin I. (2019). Adsorption properties of some ferric-based materials in the context of potentiometric titration. Proceedings of the VI International Scientific and Technical Conference "Pure Water. Fundamental, Applied and Industrial Aspects", Kyiv, 43-45.

17. **Litynska M.**, Sanginova O., Tolstopalova N., Obushenko T., Astrelin I. (2019). Water Crisis in Ukraine: the Situation and Possible Solutions. Water and Development Congress and Exhibition. Sustainable Solutions for Emerging Economies, Colombo, Sri Lanka.

18. Antoniuk R., **Litynska M.**, Tolstopalova N., Astrelin I. (2020). Treatment of natural water and wastewater from arsenic compounds of different genesis using fine dispersed iron-containing adsorbent. Матеріали XXI Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», Київ, 121.

РОЗДІЛ 7. ЕКОЛОГО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ КОМБІНОВАНОГО МЕТОДУ ОЧИЩЕННЯ

7.1 Способи утилізації відпрацьованих адсорбентів

В результаті очищення забруднених сполуками арсену природних та стічних вод одержуються численні арсеновмісні відходи, які умовно можна поділити на дві групи – тверді (осади коагуляції, відпрацьовані адсорбенти) та рідкі (розчини з регенерації іонообмінних смол та адсорбентів, концентрати зі зворотного осмосу) (Рис. 7.1).

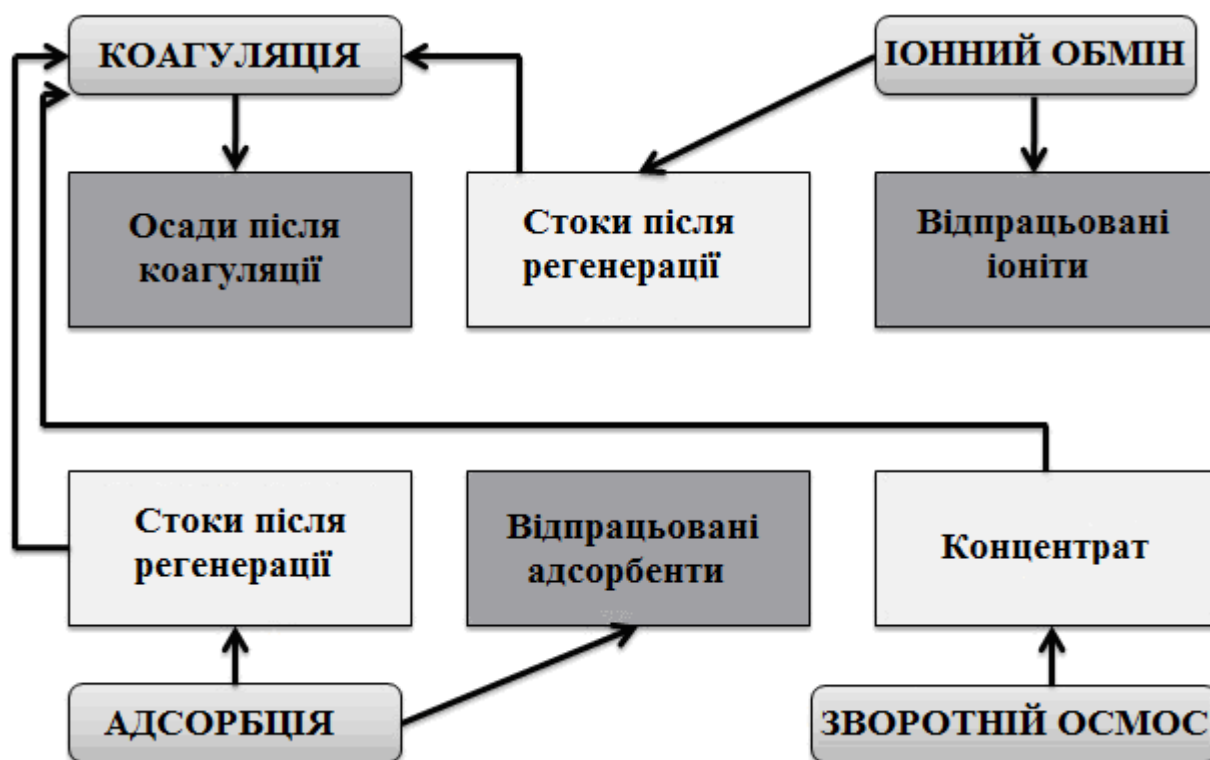


Рис. 7.1 Джерела та способи утворення арсеновмісних відходів
водоочищення.

Арсен із рідких відходів можна вилучати за допомогою коагуляції ферумвмісними коагулянтами, переводячи його у тверду фазу і цим зменшуючи об'єм відходів та зменшуючи токсичність відходів (з другого до четвертого класу небезпеки) (Рис. 7.1).

Оскільки, очищення за допомогою Fe (III)-вмісних коагулянтів та сорбентів є дуже популярним через переведення арсену у форму практично нерозчинних сполук та можливості досягнення високих ступенів видалення, то результатом є утворення твердих відходів з високим вмістом міцно зв'язаного арсену у вигляді арсенатів феруму [35, 72].

Згідно наведених у Розділі 3 розрахунків, ферум (III) арсенат має значно нижчу розчинність у лужному середовищі, тобто доцільним є зберігання та використання цих відходів разом зі сполуками, що забезпечують лужну реакцію.

Таким ймовірним компонентом може бути цемент. Для нього є характерними високі значення рН, а вміст арсену в цементі не нормується, оскільки, вважається, що людський організм не контактує безпосередньо з цементом. Суміш цементу, шламу і спіснюючих добавок можна використовувати для цементування старих відпрацьованих шахт з метою запобігання просідання та провалювання ґрунту.

Відходи, що містять арсенати феруму, в незначній кількості можна використовувати у виробництві цементу як джерело заліза для утворення феритної фази. Також відпрацьовані адсорбенти на основі оксидів тривалентного феруму можна використовувати у виробництві тротуарної плитки та будівництві як добавку до цементу для надання продукції приємного абрикосового відтінку (Рис. 7.2).



Рис. 7.2 Зразки подібненого бетону з та без домішки відпрацьованого адсорбенту.

Для підтвердження безпечності такого застосування відпрацьованих адсорбентів забруднених сполуками арсену було здійснено ряд дослідів: ІЧ-спектроскопію для підтвердження наявності сполук арсену у відпрацьованому адсорбенті; одержання зразків бетону з різним вмістом відпрацьованих адсорбентів та рентгенівський аналіз одержаних зразків; дослідження вимивання водою сполук арсену зі зразків бетону.

Як адсорбент для експерименту було обрано дрібнодисперсний ферум (III) оксигідроксид, ефективність якого доведена в розділах 4-8, а в якості забрудника використано розчин натрію арсенату. Після адсорбції матеріал було відділено від рідкої фази, висушено за кімнатної температури та подрібнено до стану порошку для ІЧ-спектроскопії. Порошкоподібні зразки таблетувались з KBr та аналізувались за допомогою спектрометру Nicolet Nexus 470 (Thermo Scientific, США).

Кореляція між ІЧ-спектрами адсорбенту до та після сорбції становить близько 32%, тобто відбулась адсорбція арсенату на частинках адсорбенту (Рис. 7.3).

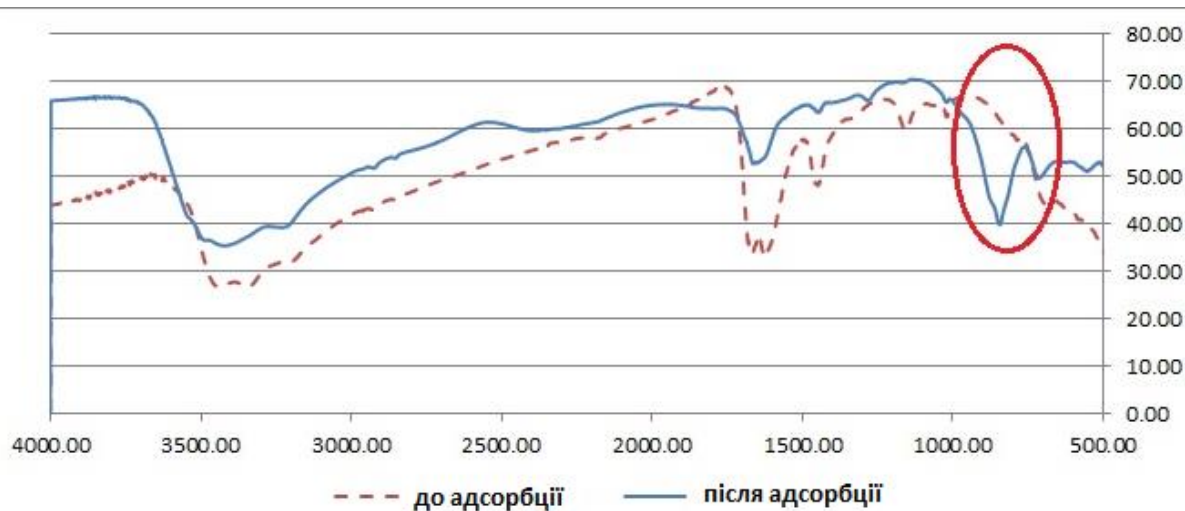


Рис. 7.3 ІЧ-спектри чистого та відпрацьованого ферум (III) оксигідроксиду.

В обох спектрах виявлено інтенсивні смуги різних коливань води (3500 , 2030 , 1640 та $700\text{--}400\text{ см}^{-1}$). Спектр арсеновмісного зразка має дві інтенсивні смуги (716 та 846 см^{-1}), характерні для арсенатів. Подібні спектри

характерні для солей з неорганічним аніоном та високим вмістом сорбованої та/або гідратної води.

Залізовмісні матеріали (ферум (III) оксигідроксида та оксиди після адсорбції арсенату) змішувались з портландцементом М-400, піском та водою, одержана маса поміщалась в циліндричні форми, після затвердіння протягом трьох діб бетонні циліндри діставались з форм та подрібнювались до стану порошку, щоб збільшити поверхню контакту та полегшити дифузію. Було одержано 5 зразків бетону: Холостий (без адсорбенту); Сниз (з дрібнодисперсним Fe (III) оксигідроксидом та низьким вмістом арсену); Свис (з дрібнодисперсним Fe (III) оксигідроксидом та високим вмістом арсену); Пниз (з порошкоподібним Fe (III) оксидом та низьким вмістом арсену) та Пвис (з порошкоподібним Fe (III) оксидом та високим вмістом арсену).

Рентгенівський аналіз бетону було здійснено за допомогою дифрактометру Rigaku Ultima IV (Rigaku Corporation, Японія). На Рис. 7.4 показано рентгенівський спектр зразка бетону, що містив оксид заліза (III) з адсорбованими арсенат-іонами. Колір зразка (Пвис) дещо відрізнявся від зразка без адсорбенту. Холостий зразок був світло-сірим, а Пвис - світло-лососевого кольору.

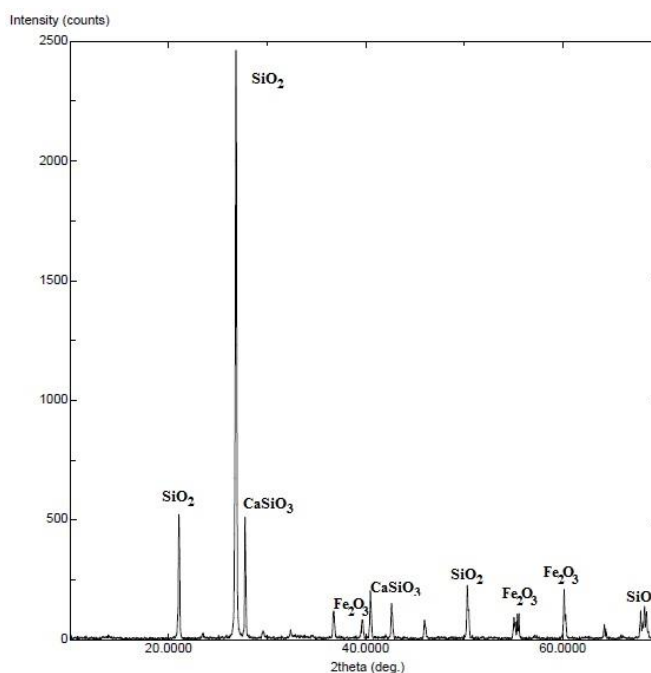


Рис. 7.4 Дифрактограма зразка бетону, що містить відпрацьований адсорбент.

Як видно з дифрактограми (Рис. 7.4), цей зразок бетону містить SiO_2 (з піску), CaSiO_3 (з портландцементу) та Fe_2O_3 (з адсорбенту), а вміст арсену занадто низький для відображення на спектрі.

Кожен зразок порошку бетону масою 20 г поміщався у скляний стакан, куди додавалось 200 см³ дистильованої води, після чого через певні періоди зберігання визначались рН та вміст арсену у рідкій фазі (Табл. 7.1). Початкове значення рН дистильованої води становить 5,92.

Таблиця 7.1

Вимивання зі зразків бетону з різним вмістом арсену

Зразок бетону / рН води	Час вилуговування					Вміст арсену у воді, мкг/дм ³	Вміст арсену у бетоні, мкг/г
	30 хв	1 год	2 год	3 дні	7 днів		
Холостий	10,76	10,81	10,95	11,11	11,60	< 5	0
Сниз	10,89	11,00	11,00	11,15	11,50	< 5	53,5
Свис	10,90	10,96	10,92	11,35	11,44	< 5	142,2
Пниз	10,92	11,00	10,93	11,32	11,54	< 5	53,3
Пвис	10,98	11,08	11,02	11,29	11,55	< 5	106,7

Вміст арсену в зразках розраховували за різницею концентрацій арсену в рідкій фазі до та після адсорбції. Весь арсен у зразках бетону поступив у вигляді складника відпрацьованих адсорбентів, що додавались до суміші.

Відповідно до Таблиці 7.1, усі зразки бетону спричинили швидке значне підвищення рН води (рН підвищився на 4,84-5,06 лише за 30 хвилин). Після 7 днів вилуговування вміст арсену у воді був нижчий за межу виявлення фотометричним методом (5 мкг/дм³) при максимально допустимому вмісті у питній воді 10 мкг/дм³. Тобто, утилізація відпрацьованих арсеновмісних адсорбентів у вигляді бетонних виробів є безпечною у випадку вмісту арсену у бетоні в межах 53,3-142,2 мкг/г.

Але вилуговування арсену може відбуватися в довгостроковій перспективі через процеси карбонізації та зниження рН. Отже, доцільним є

повторення експериментів з цими бетонними зразками після тривалого зберігання (кілька років).

Також утилізація забруднених арсеном адсорбентів у вигляді бетону може мати перспективи в контексті біостабільності бетону для використання у біокорозійному середовищі, але ці дослідження теж потребують значного часу, хоча є можливими у подальшому.

Іншим можливим варіантом утилізації є захисне покриття у суднобудуванні. Відпрацьований шлам внаслідок своєї легкої токсичності запобігає обростанню днищ кораблів, а, оскільки, він має охристе або червонувате забарвлення (Рис. 7.5), то може використовуватися і в якості пігмента фарби.



Рис. 7.5 Відпрацьваний ферум (III) оксигідроксид після тривалого зберігання на відкритому повітрі.

Охристий оксигідроксид потемнів та набув темно-червоного кольору внаслідок утворення темніше забарвленого арсенату та дегідратації від тривалого зберігання на відкритому повітрі (Рис. 7.5).

Недоліком цього способу утилізації є можливе забруднення океанічної акваторії арсеном та сполуками заліза.

Також можливою є переробка арсеновмісних шламів у арсенат або елементний арсен. Відпрацьований сорбент в кислому середовищі розчиняється в присутності сильного відновника – свіжоодержаного водню. Відбувається відновлення до арсину AsH_3 . Газова фаза очищається пропусканням через фільтр з гідроксидом натрію та ацетатом свинцю. В результаті відповідних реакцій арсен перетворюється в цільову речовину. Перевагою методу є можливість подальшого використання одержаного арсену або натрію арсенату в інших галузях промисловості. Залишковий ферумвмісний розчин після часткової нейтралізації може використовуватись у якості коагулянту при очищенні промислових стічних вод. Недоліком даного методу утилізації є робота з сильнотоксичним газом AsH_3 та дещо високі економічні затрати [83].

Також осади водоочищення можливо використовувати у процесах очищення промислових стоків: тим самим покращуються седиментаційні властивості осадів коагуляції, досягається більш повне вилучення цінних інгредієнтів зі стічних вод, підвищується зневоднення та скорочується витрата коагулянтів [83].

7.2 Економічне обґрунтування комбінованого методу очищення від сполук арсену

Існують різноманітні методи очищення вод різного генезису від сполук арсену (детальний огляд наведено у розділі 1), але для доведення доцільності використання комбінованого сорбційно-мікрофільтраційного методу його необхідно порівняти з іншим вже розповсюдженим способом очищення.

Для очищення від сполук арсену природних, особливо підземних, вод найчастіше використовують зворотній осмос, який дозволяє досягнути безпечного ступеня вилучення арсену, але має ряд недоліків (Таблиця 7.2), серед яких утворення значних об'ємів концентрату, який у випадку питної водопідготовки зазвичай скидається до загальноміської каналізації. Також

зворотній осмос потребує ряд апаратів для попереднього очищення через суворі вимоги до якості вихідної води, тоді як комбінований сорбційно-мікрофільтраційний метод не висуває таких вимог і тільки у випадку дуже високої каламутності вихідної води може потребувати механічний фільтр для зменшення частоти зворотних промивок.

Таблиця 7.2

Порівняння зворотного осмосу та комбінованого сорбційно-мікрофільтраційного методу

Параметр \ Метод	Зворотній осмос	Комбінований метод
Каламутність вихідної води	Не більше 0,6 мг/дм ³	Ефективний навіть за високої каламутності вихідної води, але в такому випадку потребує частіших зворотних промивок.
Вміст загального заліза у вихідній воді	Не більше 0,1 мг/дм ³	Ефективний навіть за високого вмісту заліза у вихідній воді, оскільки сполуки заліза осаджуються на частинках дрібнодисперсного адсорбенту в процесі очищення та разом з ними відділяються від води за допомогою мікрофільтраційної мембрани.
Колірність вихідної води	Не більше 3 градусів.	Може використовуватись навіть за високої колірності вихідної води, оскільки гумінові сполуки адсорбуються частинками дрібнодисперсного ферум (III) оксигідроксиду, але це спричинює частіші зворотні промивки через швидше збільшення опору.
Відходи	Концентрат - рідкі відходи, за умови наявності розчинних сполук арсену – II клас небезпеки.	Суспензія відпрацьованого адсорбенту - тверді нерозчинні відходи з вмістом ферум (III) арсенату – IV клас небезпеки.
Потреба у реагентах	Періодично, тільки для хімічної промивки мембран.	Постійно, дозування суспензії адсорбенту для очищення. У випадку неповного відпрацювання адсорбент можна повертати в цикл зменшуючи витрати свіжого адсорбенту.
Тиск процесу	Високий, 10-60 бар	Низький, менше 2 бар

Застосування зворотнього осмосу вимагає використання потужних насосів, тоді як комбінований сорбційно-мікрофільтраційний метод не потребує високого тиску та є екологічнішим внаслідок утворення менш небезпечних відходів, способи утилізації яких розглянуто у підрозділі 7.1.

Для доведення еколого-економічної доцільності сорбційно-мікрофільтраційного методу очищення вод від арсеновмісних речовин раціональним є здійснення розрахунку попереджених збитків від скидання концентрату. Для зворотноосмотичних установок характерним є вихід концентрату менше 40%, в деяких випадках досягаються значення 1-6% [73], для приблизного розрахунку візьмемо вихід концентрату ($R_{\text{конц}}$) 10%, продуктивність по вихідній воді (Q) 500 000 м³/добу, вміст арсену ($C_{As \text{ вих}}$) 200 мкг/дм³.

Тобто продуктивність по концентрату становитиме:

$$Q_{\text{конц}} = Q \cdot R_{\text{конц}} = 500000 \cdot 0,1 = 50000 \text{ м}^3/\text{добу або } 2083,3 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Припустимо, що сполуки арсену повністю видаляються при зворотноосмотичному очищенні, тоді вміст арсену у концентраті:

$$C_{As} = C_{As \text{ в вх}} \cdot Q / Q_{\text{конц}} = 500000 \cdot 200 / 50000 = 2000 \text{ мкг/дм}^3 \text{ або } 2 \text{ г/м}^3.$$

Для полегшення розрахунків знехтуємо іншими домішками та припустимо, що у воді тільки один забрудник – арсен. Відповідно до «Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення» від 12 січня 2017 року максимально допустимим для потрапляння на станцію біологічного очищення приймається вміст арсену 0,1 г/м³. Розрахуємо відносну небезпеку арсену:

$$A_{As} = 1 / ГДК_{As} = 1 / 0,1 = 10.$$

Фактична маса річного викиду арсену в зворотноосмотичному концентраті:

$$M_{\phi As} = C_{As} \cdot Q_{\text{конц}} \cdot 365 = 2 \cdot 50000 \cdot 365 = 36500000 \text{ г/рік або } 36,5 \text{ т/рік}.$$

Оскільки припущено, що у воді міститься тільки один забрудник, то приведена маса річного викиду:

$$M = \sum_{i=1}^n A_i \cdot M_{\phi i} = A_{As} \cdot M_{\phi As} = 10 \cdot 36,5 = 365 \text{ ум.т/рік}.$$

Тоді збиток від викидів арсену у водогосподарчу ділянку становитиме:

$$Y = 80 \cdot K_e \cdot M = 80 \cdot 1,2 \cdot 365 = 35040 \text{ ум.грн/рік},$$

де 80 – середній питомий збиток, ум.грн/т; K_e – коефіцієнт екологічної ситуації.

Оскільки вміст арсену у зворотноосмотичному концентраті більший за ГДК згідно «Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення», то правилами приймання передбачається плата за скид наднормативних забруднень:

$$\begin{aligned} P_c &= T \cdot V_{дог} + 5 \cdot T \cdot V_{пдог} + V_{пз} \cdot K_k \cdot H_n = \\ &= 9,55 \cdot 50000 + 5 \cdot 9,55 \cdot 0 + 50000 \cdot 5 \cdot 0,534 = 611000 \text{ грн/добу} \\ &\text{або } 223,015 \text{ млн грн/рік,} \end{aligned}$$

де T – тариф, встановлений за надання послуг водовідведення, грн/м³; $V_{дог}$ – об'єм скинутих стічних вод в межах, зумовлених договором чи лімітом, м³; $V_{пдог}$ – об'єм скинутих стічних вод понад об'єми, зумовленні договором чи лімітом, м³; $V_{пз}$ – об'єм скинутих стічних вод з наднормативними забрудненнями, м³; K_k – коефіцієнт кратності, що враховує рівень небезпеки скинутих забруднень для технологічних процесів очищення стічних вод на міських очисних спорудах та екологічного стану водойми; H_n – встановлений норматив плати за скид наднормативних забруднень у міську каналізацію, %.

Станом на 2020 рік за надання послуг водовідведення встановлено тариф 9,55 грн/м³, норматив плати H_n у розмірі 53,4 % та коефіцієнт кратності $K_k = 5$.

Отже, попереджені екологічні збитки від скидання арсеновмісного концентрату у міську каналізацію становлять більше ніж 223 млн. грн/рік для наведених умов, тобто з еколого-економічної точки зору впровадження комбінованого сорбційно-мікрофільтраційного методу очищення є доцільним.

Висновки до розділу 7

На основі здійснених досліджень по утилізації відпрацьованих адсорбентів та розрахунків попереджених екологічних збитків можна зробити наступні висновки:

- оскільки ферум (III) арсенат має значно нижчу розчинність у лужному середовищі, то доцільним є зберігання та використання арсеновмісних відходів разом зі сполуками, що забезпечують лужну реакцію, наприклад, цементом;
- арсеновмісні відходи водоочищення можна утилізувати у вигляді підфарбовуючих добавок бетонних виробів, у виробництві цементу як джерело заліза для утворення феритної фази, у складі бетону для цементування старих відпрацьованих шахт з метою запобігання просідання та провалювання ґрунту, як компонент захисного покриття у суднобудуванні, переробляти у арсенат або елементний арсен та коагулянт для очищення промислових стоків;
- утилізація відпрацьованих арсеновмісних адсорбентів у вигляді бетонних виробів є безпечною у випадку вмісту арсену у бетоні в межах 53,3-142,2 мкг/г;
- впровадження комбінованого сорбційно-мікрофільтраційного методу очищення дозволяє запобігти значних екологічних збитків внаслідок скидання арсеновмісного зворотноосмотичного концентрату у каналізаційну систему.

Результати досліджень даного розділу приведено в наступних публікаціях:

1. **Litynska M.**, Gusak A., Tolstopalova N., Astrelin I. (2019). Arsenic-containing wastes of water treatment: possible ways of utilization. Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті, 2(25), 18-25.

2. **Літинська М.І.**, Антонюк Р.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2018). Шляхи утилізації арсеновмісних відходів Матеріали IV міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», Шостка, 159-161.

3. **Litynska M.**, Babakov O., Tolstopalova N., Astrelin I. (2019). Ecological Assessment of Different Arsenic Removal Methods in Water Treatment. Збірник наукових статей Сьомої міжнар. наук.-практ. конф. «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2019», Київ, 301-305.

4. **Litynska M.**, Gusak A. (2020). Utilization of arsenic-containing wastes of water treatment by usage in concrete constructions. Збірка тез доповідей VIII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 88.

ВИСНОВКИ

В результаті критичного літературного огляду показано, що арсеновмісні сполуки є найнебезпечнішими неорганічними політантами, які широко присутні у природних водах та здатні утворювати комплекси з природними органічними сполуками, наприклад гуматами. Аналіз методів видалення арсеновмісних речовин з водного середовища виявив, що найбільш ефективними є сорбційні методи, де ферумвмісті сорбційні матеріали є найбільш перспективними.

При проведенні порівняння фізико-хімічних характеристик сорбційних ферумвмісних матеріалів, одержаних різними методами, виявлено, що при використанні методу гетерогенного осадження на характеристики сорбційних матеріалів істотним чином впливає тип осаджувача та умови термообробки, які приводять до отримання різних фазових композицій ферумвмісних сорбентів, а саме Fe_2O_3 , FeOOH та аморфної гідроксидної фази. Метод гомогенного осадження дозволяє отримати дрібнодисперсний феруму (III) оксигідроксид, суспензія якого є стабільною впродовж тривалого часу. Встановлено, що дрібнодисперсний феруму (III) оксигідроксид проявляє набагато кращі сорбційні властивості, які є у приблизно 5 разів більші, аніж у сорбційних ферумвмісних матеріалів, отриманих методом гетерогенного осадження. На підставі виявлених закономірностей розроблено спосіб синтезу дрібнодисперсного феруму (III) оксигідроксиду.

Експериментальні дослідження щодо вилучення сполук арсену та гуматів свідчать про те, що сорбційні матеріали, які мають фазу FeOOH характеризуються високою питомою адсорбцією до арсенат- та арсеніт-іонів (близько 70 мг As/г), невеликим часом капілярного просочування (61,3-63,7 с) та вищою, ніж у інших синтезованих ферумвмісних матеріалів, сорбційною ефективністю відносно гуматів. Одержаний ферум (III)

оксигідроксид ефективно видаляє сполуки арсену різної природи (арсенати, арсеніти, арсено-ароматичні та гумінові) в широкому діапазоні рН.

Додатково проведені випробування на реальних підземних та поверхневих водах дозволили встановити, що оксигідроксид феруму (III) ефективно видаляє сполуки арсену та органічні речовини не тільки з модельних вод, а й з природних, дозволяючи досягнути нормативних вимог. На підставі цього розроблена та запропонована принципова схема очищення водних об'єктів природного походження від арсенатів.

Шляхом експериментального дослідження обґрунтовано використання мембранного методу вилучення відпрацьованого ферумвмісного сорбента, що дозволило розробити комбінований метод вилучення арсенатів з водного середовища «дрібнодисперсний адсорбент-мембрана» для очищення арсеновмісних вод різного складу та походження. Даний підхід дозволяє не тільки ефективно очищувати водні розчини від сполук арсену, гуматів та відпрацьованих сорбентів, а й захищувати мембрани від колоїдного фоулінгу через легке видалення шару відпрацьованого сорбенту зворотною промивкою, в результаті чого повністю відновлюється пропускна властивість мембрани, що перевірено на 10 циклах.

Розроблено принципову схему сорбційно-мікрофільтраційного методу очищення, яка є економічно доцільною, екологічною та дозволить ефективно видаляти з води арсеновмісні політанти різного генезису та гумати.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Berg M. Arsenic contamination of groundwater and drinking water in the Red river delta, Vietnam: Geochemical investigations and mitigation measures. *Dis. dok. natur.* Zurich, Schweiz. 2007. 150 p.
2. Малецкий З. и др. Сравнительная оценка сорбционных свойств промышленных и экспериментальных гибридных материалов по отношению к примесям As(III) и As(V) в воде. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті.* 2012. №1(10). С. 21–30.
3. Літинська М.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. Забруднення природних вод арсеновмісними сполуками: Причини та можливі способи вирішення проблеми. *Вода та водоочисні технології. Науково-технічні вісті.* 2016. №1(18). С. 13-22.
4. Litynska, M., Tolstopalova, N., Astrelin, I. Ways of Arsenic Compounds Getting into Natural Waters. *Modern Environmental Science and Engineering.* 2017. №3(1). P. 50-60.
5. Litynska M., Astrelin I., Tolstopalova N. Ways of Arsenic Compounds Getting into Natural Waters. *Збірка матеріалів III Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти».* Київ. 2015. С. 27-29.
6. Літинська М.І., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. Арсеновмісні мінерали як джерело сполук арсену в природних водах. *Збірка матеріалів Другої Всеукраїнської науково-практичної конференції за міжнародною участю «Екологічні проблеми природокористування та охорона навколишнього середовища».* Рівне. 2015. С. 113-114.
7. Litynska M., Tolstopalova N., Astrelin I. Water Quality Problems in Carpathian Region. *Матеріали Вісімнадцятої міжнародної науково-практичної конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону /*

Проблеми охорони та раціонального використання». Львів. 2019. С. 198-199.

8. Папарига П.С. Мікроелементи в питних водах Рахів-Тисинської тектонічної зони та їхній вплив на здоров'я населення. *Геохімія та рудоутворення*. 2012. №31-32. С. 159-163.

9. Мышьяк-содержащие минеральные воды СССР. Под ред. Л.А. Яроцкого. М.. 1973. 574 с.

10. Літинська М.І. Антонюк Р.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. Використання арсено-ароматичних сполук в моделюванні арсеновмісних вод. *Молодий вчений*. 2017. №9(49). С. 463-466.

11. Oregon Department of Human Services. Health effects information. Arsenic. Oregon / Office of Environmental Public Health. 2002. 5 p.

12. Maletskyi Z., Kolomiets Y., Golub I. Arsenic monitoring in natural waters. *The International Conference of young scientists on Chemistry and Chemical Technology*. Dnepropetrovsk, DNCTU. 2011. P. 69-75.

13. Ning R.Y. Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination*. 2002. №143. P. 237–241.

14. Smedley P.L., Kinniburgh D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*. 2002. №17. P. 517-568.

15. WHO. Arsenic in Drinking-water. World Health Organization. Geneva. 2003. 24 p.

16. ДСанПіН 2.2.4-171-10 Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. МОЗ України. 2010. 56 с.

17. WHO. Arsenic and arsenic compounds. World Health Organization. Vammala, Finland. 2001. 118 p.

18. Vaklavikova M. et al. Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques. *Clean Technol. Policy*. 2008. №10. P. 89–95.

19. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. Москва: Государственное Издательство геологической литературы. 1951. 542 с.
20. Чарыкова М. В., Кривовичев, В. Г., Депмаейр, В. Физико-химические условия образования минералов мышьяка в приповерхностных обстановках. *Вестник Санкт-Петербургского университета*. 2008. №4. С. 62-81.
21. Brookins D.G. Geochemical behavior of antimony, arsenic, cadmium and thallium: Eh–pH diagrams for 25°, 1-bar pressure. *Chem. Geol.* 1986. №54. P. 271-278.
22. Bratsch S.G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K. *J. Phys. Chem.* 1989. №18. P. 1-21.
23. Крайнов С.Р., Закутин, В. П. Селен и мышьяк в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения. М.: ВИЭМС. 1991. 56 с.
24. U.S. Food and Drug Administration (1 Oct 2013). FDA response to citizen petition on arsenic-based animal drugs [Электронный ресурс]. Режим доступа до ресурсу:
<https://www.fda.gov/AnimalVeterinary/SafetyHealth/ProductSafetyInformation/ucm370568.htm>
25. Joshi T. P. et al. Adsorption of aromatic organoarsenic compounds by ferric and manganese binary oxide and description of the associated mechanism *Chemical Engineering Journal*. 2017. №309(October). P. 577–587.
26. Joshi T. P. et al. Transformation of para arsanilic acid by manganese oxide: Adsorption, oxidation, and influencing factors. *Water Research*. 2017. №116(March). P. 126–134.
27. Matschullat J. Arsenic in the geosphere - a review. *Sci. Total Environ.* 2000. №249(1-3). P. 297-312.
28. Litter M.I., Morgada M.E., Bundschuh J. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environmental Pollution*. 2010. №158. P. 1105–1118.

29. Choong T.S. et al. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*. 2007. №217. P. 139–166.
30. Ng K, Ujang Z., Le-Clech P. Arsenic removal technologies for drinking water treatment. *Reviews in Environmental Science and Bio Technology*. 2004. №3. P. 43–53.
31. Litter M.I., Morgada M.E., Bundschuh J. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environmental Pollution*. 2010. №158. P. 1105–1118.
32. Ge J. et al. Challenges of arsenic removal from municipal wastewater by coagulation with ferric chloride and alum. *Science of The Total Environment*. 2020. №25. 138351.
33. Ahmad A. et al. Arsenic reduction to $<1 \mu\text{g/L}$ in Dutch drinking water. *Environment International*. 2020. №134. 105253.
34. Zhang T. et al. Enhanced arsenic removal from water and easy handling of the precipitate sludge by using FeSO_4 with CaCO_3 to Ca(OH)_2 . *Chemosphere*. 2019. №231, P.134-139.
35. Wang X. et al. High-efficient removal of arsenite by coagulation with titanium xerogel coagulant. *Separation and Purification Technology*. 2021. №258. 118047.
36. Manna A.K. et al. Removal of arsenic from contaminated groundwater by solar-driven membrane distillation. *Environmental Pollution*. 2009. №30. P. 1–7.
37. Chang F. et al. Practical performance and its efficiency of arsenic removal from groundwater using Fe-Mn binary oxide. *Journal of Environmental Sciences*. 2010. №22. P. 1–6.
38. Malik A.H. et al. Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. №168. P. 1–12.

39. Xie B., Fan M., Banerjee K. Modeling of arsenic(V) adsorption onto granular ferric hydroxide. *American Water Works Association*. 2007. №99(11). P. 92-102.
40. Debiec K. et al. The influence of thermal treatment on bioweathering and arsenic sorption capacity of a natural iron (oxyhydr)oxide-based adsorbent. *Chemosphere*. 2017. №188. P. 99-109.
41. Brion-Roby R. et al. Development and treatment procedure of arsenic-contaminated water using a new and green chitosan sorbent: kinetic, isotherm, thermodynamic and dynamic studies. *Pure and Applied Chemistry*. 2017. №89(6). P. 840-852.
42. McDonald K. et al. Removal of arsenic from groundwater in West Bengal, India using CuO nanoparticle adsorbent. *Environmental Earth Sciences*. 2015. №73(7). P. 3593-3601.
43. Eljamal O. et al. Kinetic Model of Arsenic Sorption onto Zero-Valent Iron (ZVI). *Water Quality, Exposure and Health*. 2011. №2(3-4). P. 125–132.
44. Vera R., Fontas C., Anticó E. Titanium dioxide solid phase for inorganic species adsorption and determination: the case of arsenic. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017. №24(12). P. 10939–10948.
45. Babaeiveli K., Khodadoust A.P., Bogdan D. Adsorption and removal of arsenic (V) using crystalline manganese (II,III) oxide: Kinetics, equilibrium, effect of pH and ionic strength. *Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*. 2014. №49(13). P. 1462-1473.
46. Fiore S. et al., Arsenic removal from drinking water by means of low-cost biochars derived from miscanthus and coconut shell. *Conference: Biochar: Production, Characterization and Applications*. 2017. P. 25-30.
47. Miller S.M., Spaulding M.L., Zimmerman J.B. Optimization of capacity and kinetics for a novel bio-based arsenic sorbent, TiO₂-impregnated chitosan bead. *Water Research*. 2011. №45(17). P. 5745-5754.

48. Vaclavikova M. Magnetic Zeolite as Arsenic Sorbent. In Stefusova et al (Eds), *Water Treatment Technologies for the Removal of High-Toxicity Pollutants*. 2009. P. 51-59.
49. Kim J. et al., Chemical and toxicological assessment of arsenic sorption onto Fe-sericite composite powder and beads. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2017. №147. P. 80-85.
50. Vojoudi H. et al., Post-modification of nanoporous silica type SBA-15 by bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfide as an efficient adsorbent for arsenic removal. *Powder Technology*. 2017. №319. P. 271-278.
51. Alijani H., Shariatnia Z. Effective aqueous arsenic removal using zero valent iron doped MWCNT synthesized by in situ CVD method using natural α - Fe_2O_3 as a precursor. *Chemosphere*. 2016. №171. P. 502-511.
52. Sanyang M.L. et al. Hydrogel biochar composite for arsenic removal from wastewater. *Desalination and Water Treatment*. 2016. №57(8). P. 3674-3688.
53. Zhao D., Yu Y., Chen J.P. Fabrication and testing of zirconium-based nano-particle doped activated carbon fiber for enhanced arsenic removal in water. *RSC Advances*. 2016. №6(32). P. 27020-27030.
54. Mubarak S., Zia-ur-Rehman M., Chaudhry M.N. Modified Eggshells as Cost Effective Adsorbent for the Treatment of Arsenic(III) Contaminated Industrial Effluents. *Asian Journal of Chemistry*. 2015. №27(6). P. 1995-2000.
55. Pérez J. et al. Arsenic sorption onto an aluminum oxyhydroxide-poly[(4-vinylbenzyl)trimethylammonium chloride] hybrid sorbent. *RSC Adv.* 2016. №6(34). P. 28379–28387.
44. Kwon O.H. et al. Adsorption of As(III), As(V) and Cu(II) on zirconium oxide immobilized alginate beads in aqueous phase. *Chemosphere*. 2016. №160(July). P. 126–133.

56. Qi J., Zhang G., Li H. Efficient removal of arsenic from water using a granular adsorbent: Fe-Mn binary oxide impregnated chitosan bead. *Bioresource Technology*. 2015. №193(October). P. 243–249.
57. Elwakeel K.Z., Guibal E. Arsenic(V) sorption using chitosan/Cu(OH)₂ and chitosan/CuO composite sorbents. *Carbohydrate Polymers*. 2015. №134(October). P. 190–204.
58. Hashim M.A. et al. Arsenic removal by adsorption on activated carbon in a rotating packed bed. *Journal of Water Process Engineering*. 2019. №30, 100591.
59. Song Y. et al. A novel halloysite–CeOx nanohybrid for efficient arsenic removal. *Applied Clay Science*. 2020. №186. 105450.
60. Sun T. et al. Efficient degradation of p-arsanilic acid with released arsenic removal by magnetic CeO₂–Fe₃O₄ nanoparticles through photo-oxidation and adsorption. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. №808, 151689,
61. Zheng Q. et al. As(III) adsorption on Fe-Mn binary oxides: Are Fe and Mn oxides synergistic or antagonistic for arsenic removal? *Chemical Engineering Journal*. 2020. №389, 2020, 124470.
62. Soni R., Shukla D. P. Synthesis of fly ash based zeolite-reduced graphene oxide composite and its evaluation as an adsorbent for arsenic removal. *Chemosphere*. 2019. №219, P. 504-509.
63. Мальцева Т.В. Коломиец Е.А., Василюк С.Л. Гибридные адсорбенты на основе гидратированных оксидов Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Fe(III) для удаления мышьяка. *Химия и технология воды*. 2017. №4(258) С. 386-396.
64. Da Silva E., De Oliveira L., Ma L.Q. Arsenic removal from As-hyperaccumulator *Pteris vittata* biomass: Coupling extraction with precipitation. *Chemosphere*. 2018. №193. P. 288-294.
65. Weng Y. et al. Removal of arsenic and humic substances (HSs) by electro-ultrafiltration (EUF). *Journal of Hazardous Materials*. 2005. №122. P. 171–176.

66. Kobya M. et al. Arsenic removal from groundwater of Sivas-Şarkışla Plain, Turkey by electrocoagulation process: Comparing with iron plate and ball electrodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2015. №3. P. 1096-1106.
67. Miguel A. et al. Arsenic and fluoride removal by electrocoagulation process: A general review. *Science of The Total Environment*. 2021. №753, 142108.
68. Omwene P.I. et al. Arsenic removal from naturally arsenic contaminated ground water by packed-bed electrocoagulator using Al and Fe scrap anodes. *Process Safety and Environmental Protection*. 2019. №121, P. 20-31.
69. Siddique T., Dutta N.K., Roy Choudhury N. Nanofiltration for Arsenic Removal: Challenges, Recent Developments, and Perspectives. *Nanomaterials*. 2020. №10, P. 13-23.
70. Hubadillah S. K. et al. A low cost hydrophobic kaolin hollow fiber membrane (h-KHFM) for arsenic removal from aqueous solution via direct contact membrane distillation. *Separation and Purification Technology*. 2019. №214, P. 31-39.
71. Sorlini S., Gialdini F. Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine. *Water Research*. 2010. №30. P. 1–7.
72. Cai Z., Wee C., Benjamin M.M. Fouling mechanisms in low-pressure membrane filtration in the presence of an adsorbent cake layer. *Journal of Membrane Science*. 2013. №433. P. 32–38.
73. Sun W., Liu J., Chu H., Dong B. Pretreatment and membrane hydrophilic modification to reduce membrane fouling. *Membranes*. 2013. №3(3). P. 226–241.
74. Kim J., Cai Z., Benjamin M.M. Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter. *Journal of Membrane Science*. 2008. №310(1-2). P. 356–364.

75. Shi W., Benjamin M.M. Fouling of RO membranes in a vibratory shear enhanced filtration process (VSEP) system. *Journal of Membrane Science*. 2009. №331(1-2). P. 11–20.

76. Benjamin M. M., Chang Y.-J., Kim J., Cai Z. Method for removing contaminants from liquids using membrane filtration in combination with particle adsorption to reduce fouling. Patent US008070951B2. 2011. 12 p.

77. Litynska M., Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. Ferric Oxyhydroxide as Fouling Prevention Reagent for Low-Pressure Membranes. *J. Ecol. Eng.* 2019. №20(3), P. 77–84.

78. Radaei E. et al. Insights on pulsed bubble control of membrane fouling: Effect of bubble size and frequency. *Journal of Membrane Science*. 2018. №554. P. 59–70.

79. Su X., Li W., Palazzolo A., Ahmed S. Concentration polarization and permeate flux variation in a vibration enhanced reverse osmosis membrane module. *Desalination*. 2018. №433. P. 75–88.

80. Никольский Б.П. (ред.) Справочник химика. Том 2. 3-е изд., испр. Ленинград: Химия. 1971. 1168 с.

81. Litynska M., Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. Powder iron-containing adsorbents for arsenic removal: influence of heating. *Process Eng. J.* 2017. №1(2), P. 68-72.

82. Літинська М.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М., Петрус Н.В. Вплив сторонніх іонів на адсорбцію арсенату на ферум(III) оксидах і гідроксидах. *Питання хімії та хімічної технології*. 2019. №3. С.22-29.

83. Litynska M., Gusak A., Tolstopalova N., Astrelin I. Arsenic-containing wastes of water treatment: possible ways of utilization. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2019. №2(25). С.18-25.

84. Litynska M., Antoniuk R. Influence of temperature on analytical signal in photometric determination of arsenate-ions. *Матеріали докладов*

Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии». Минск. 2019. С.169-171.

85. Litynska M. Problem of arsenic determination in natural water of Ukraine. *Book of abstracts of II International (XII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists "Current Chemical Problems"*. Vinnytsia. 2019. P. 13.

86. Sawalha O., Scholz M. Assessment of Capillary Suction Time (CST) Test Methodologies. *Environmental Technology*. 2007. №28(12). С. 1377-1386

87. Mothé, M.G., Leite, L.F.M., Mothé, C.G. Thermal characterization of asphalt mixtures by TG/DTG, DTA and FTIR. *J Therm Anal Calorim*. 2008. №93. P. 105–109.

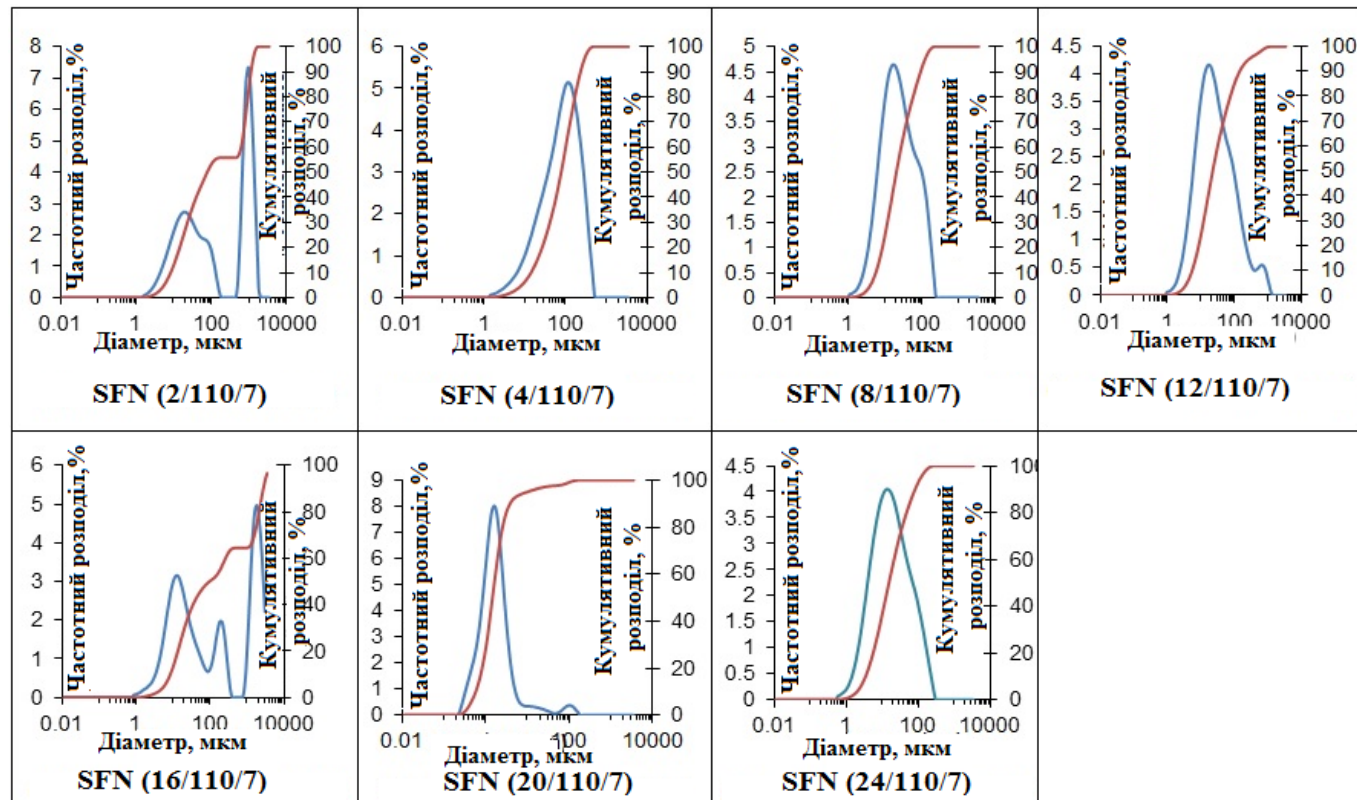
88. Yang Y., Liu W., Chen M. XANES and XRD study of the effect of ferrous and ferric ions on chalcopyrite bioleaching at 30°C and 48°C. *Minerals Engineering*. 2015. №70. P. 99-108.

89. Litynska M., Tolstopalova N., Astrelin I. Neutralization of arsenic pollutants, contained in natural waters: The theoretical analysis of solubility of some arsenates and optimization of the processes. *J. Water Environ. Nanotechnol*. 2017. №2(1), P. 1-8.

ДОДАТКИ

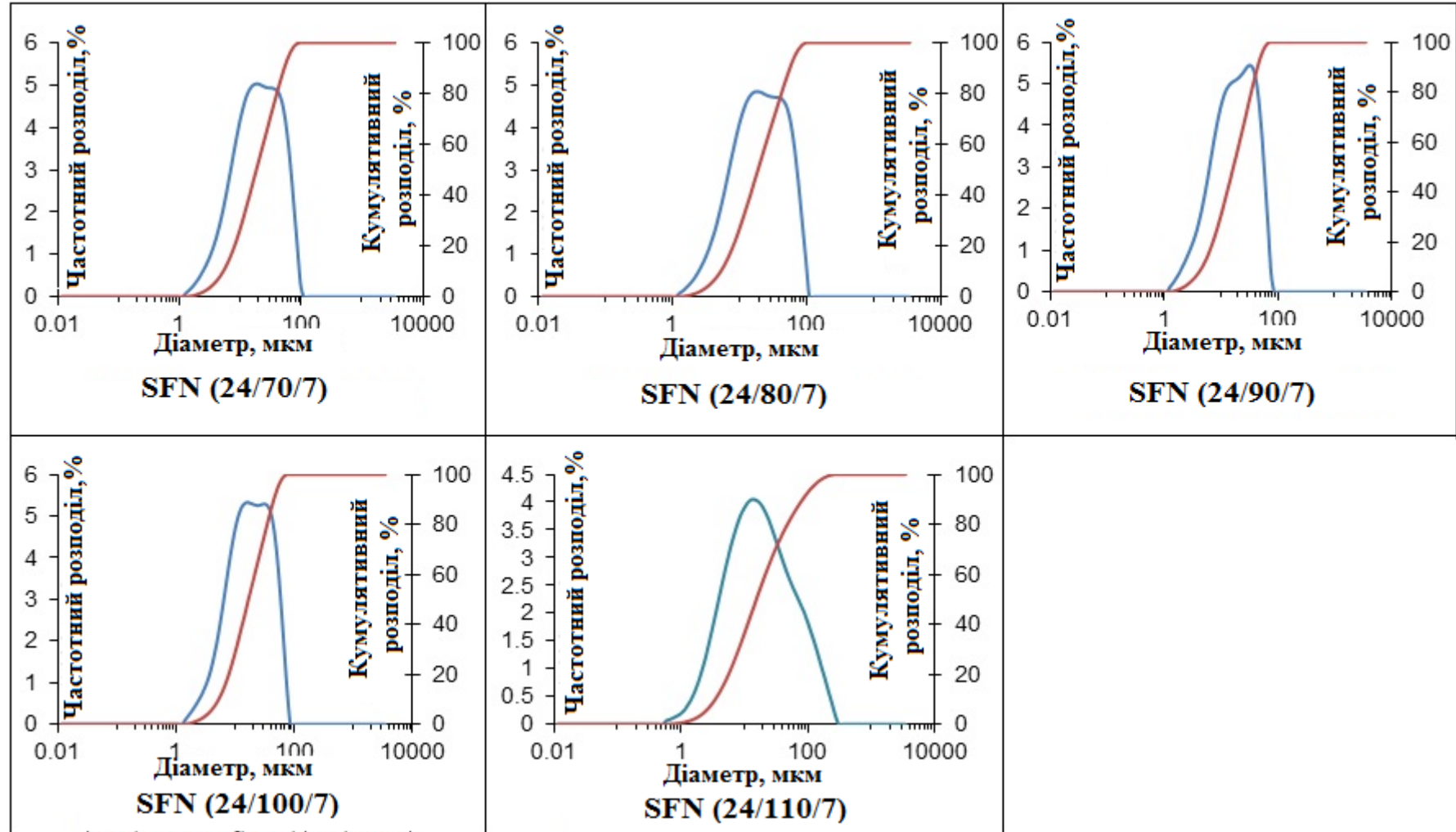
Додаток А

Розподіли для сорбентів серії SFN з різною тривалістю термообробки



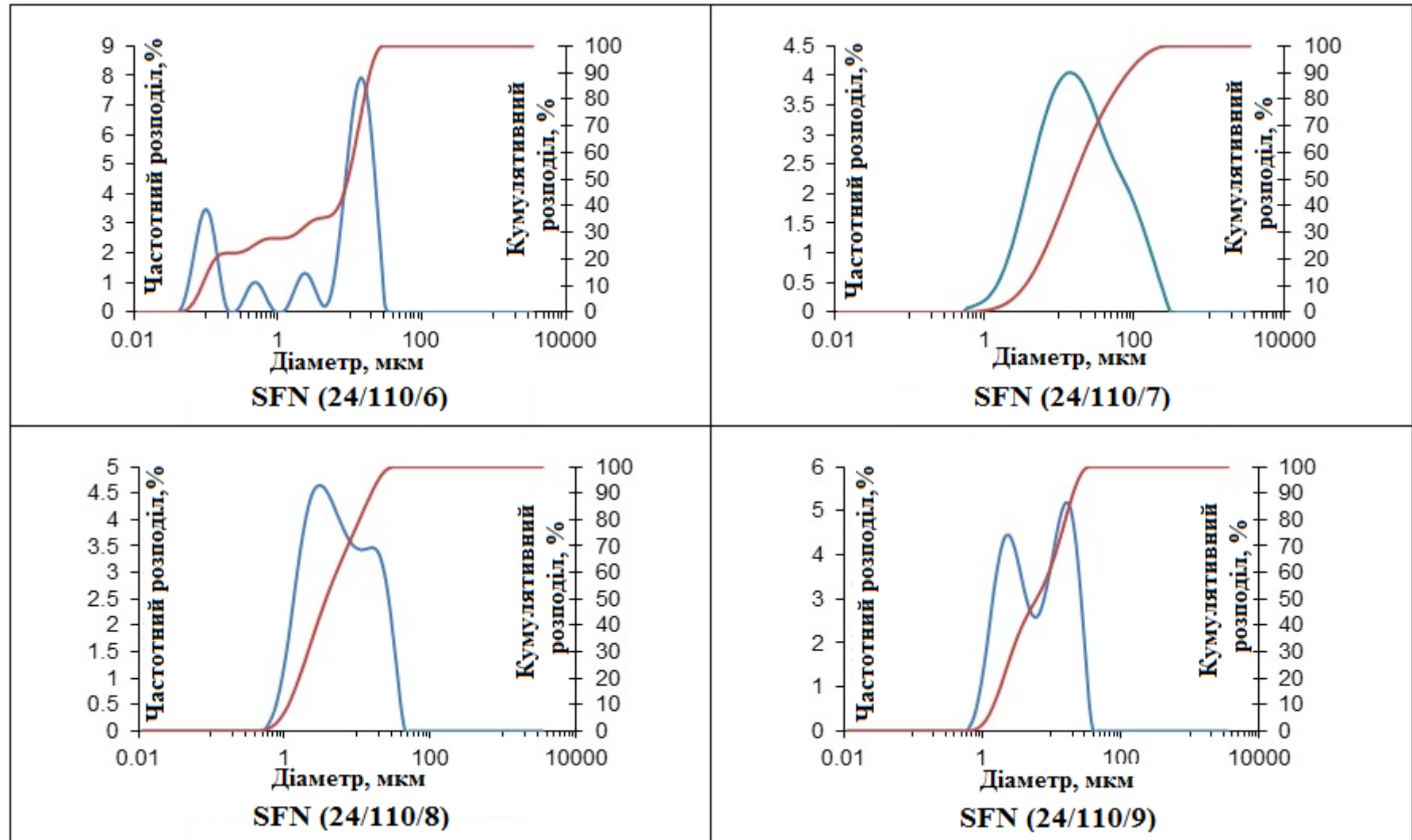
Додаток Б

Розподіли для сорбентів серії SFN із різною температурою термообробки



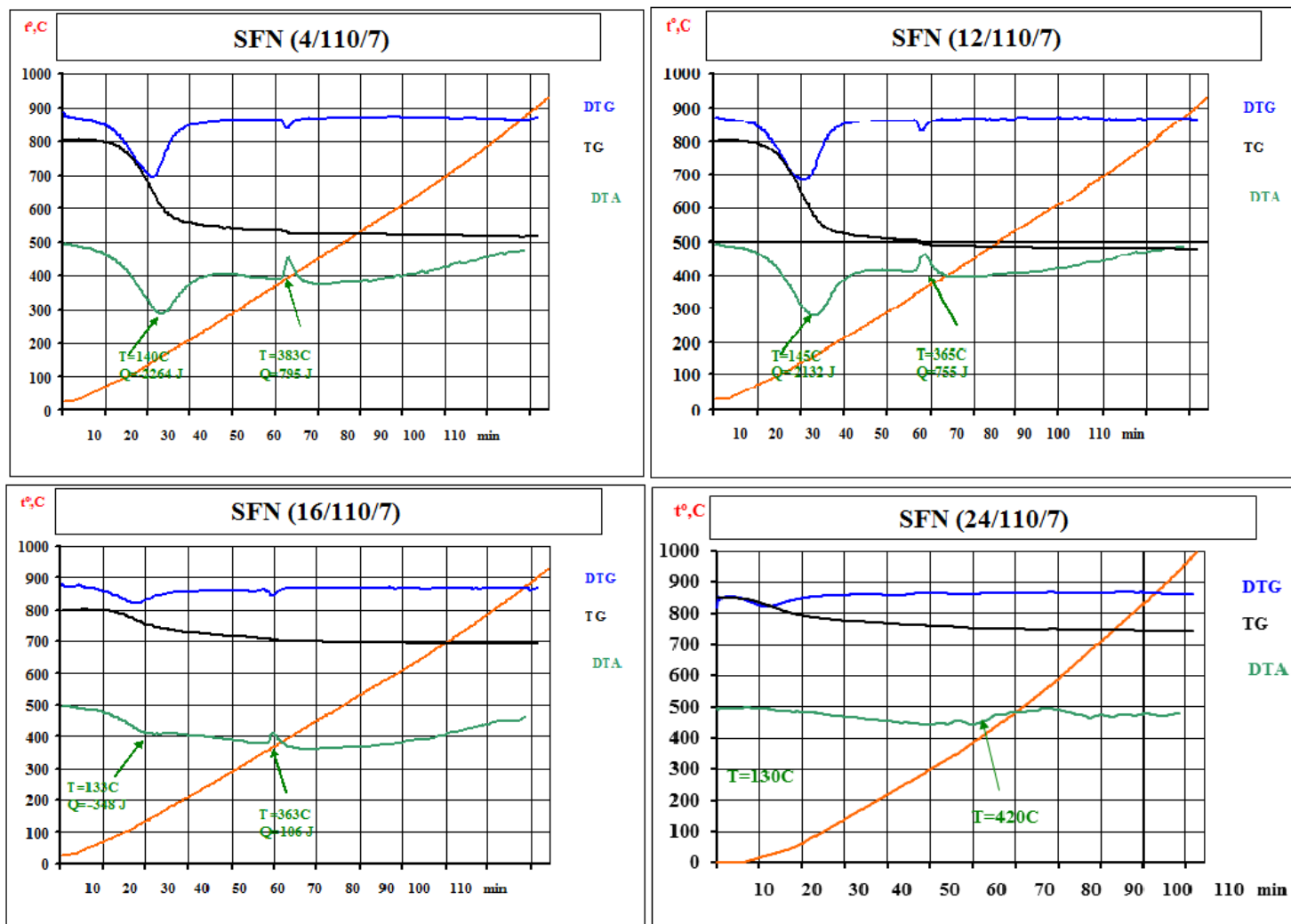
Додаток В

Розподіли для сорбентів серії SFN з різними рН осадження



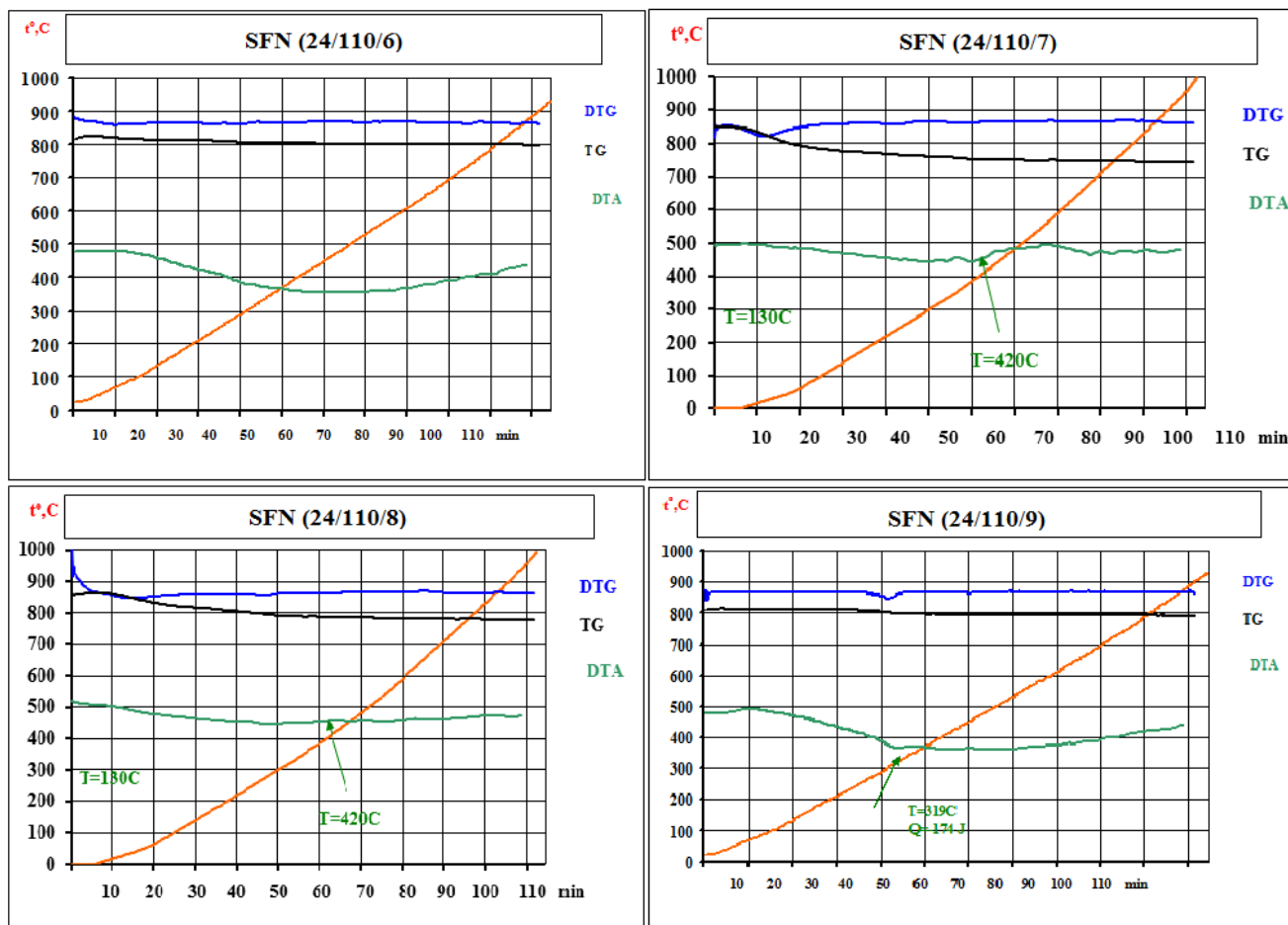
Додаток Г

Дериватографія для для сорбентів серії SFN з різною тривалістю термообробки



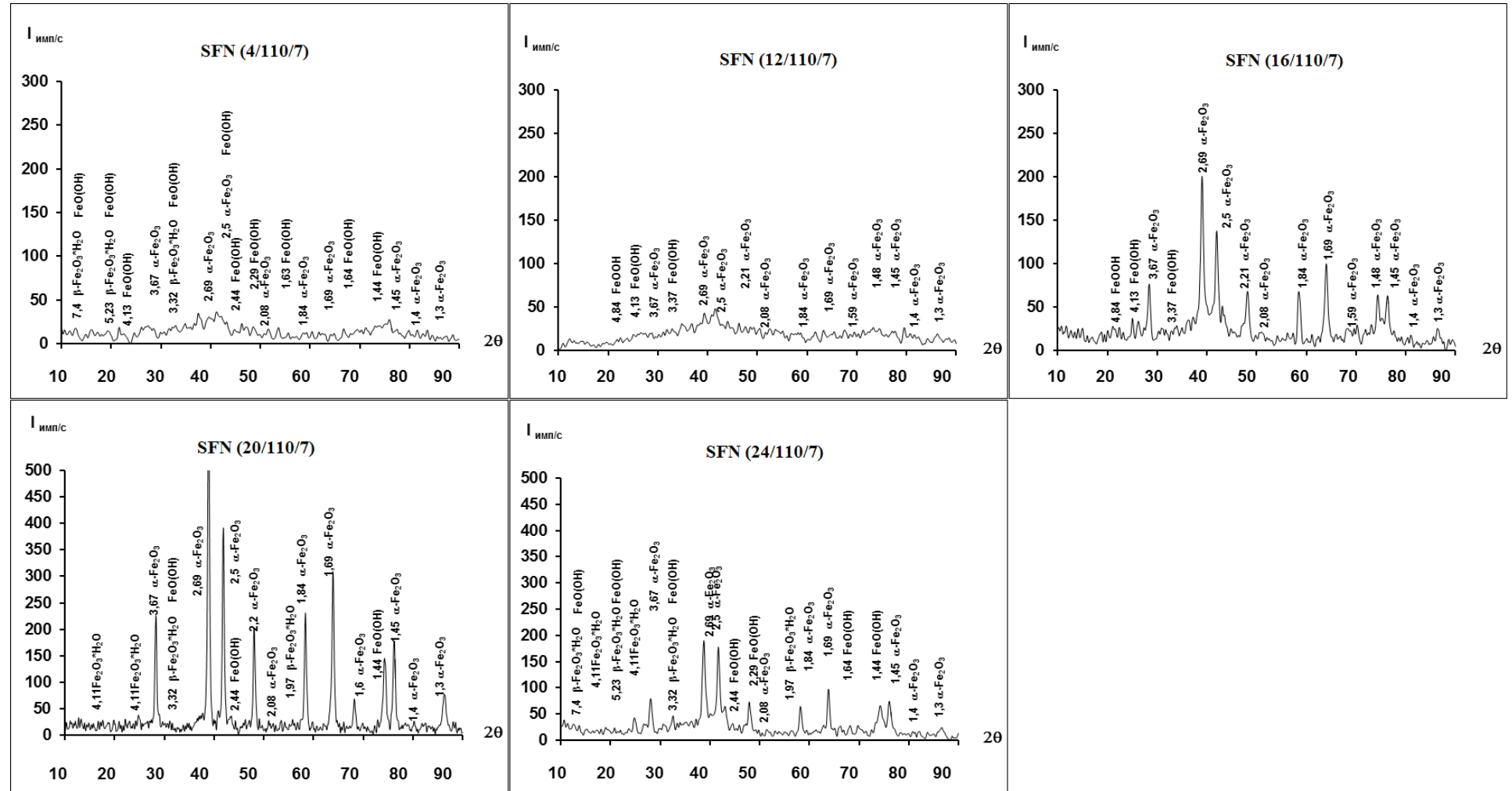
Додаток Д

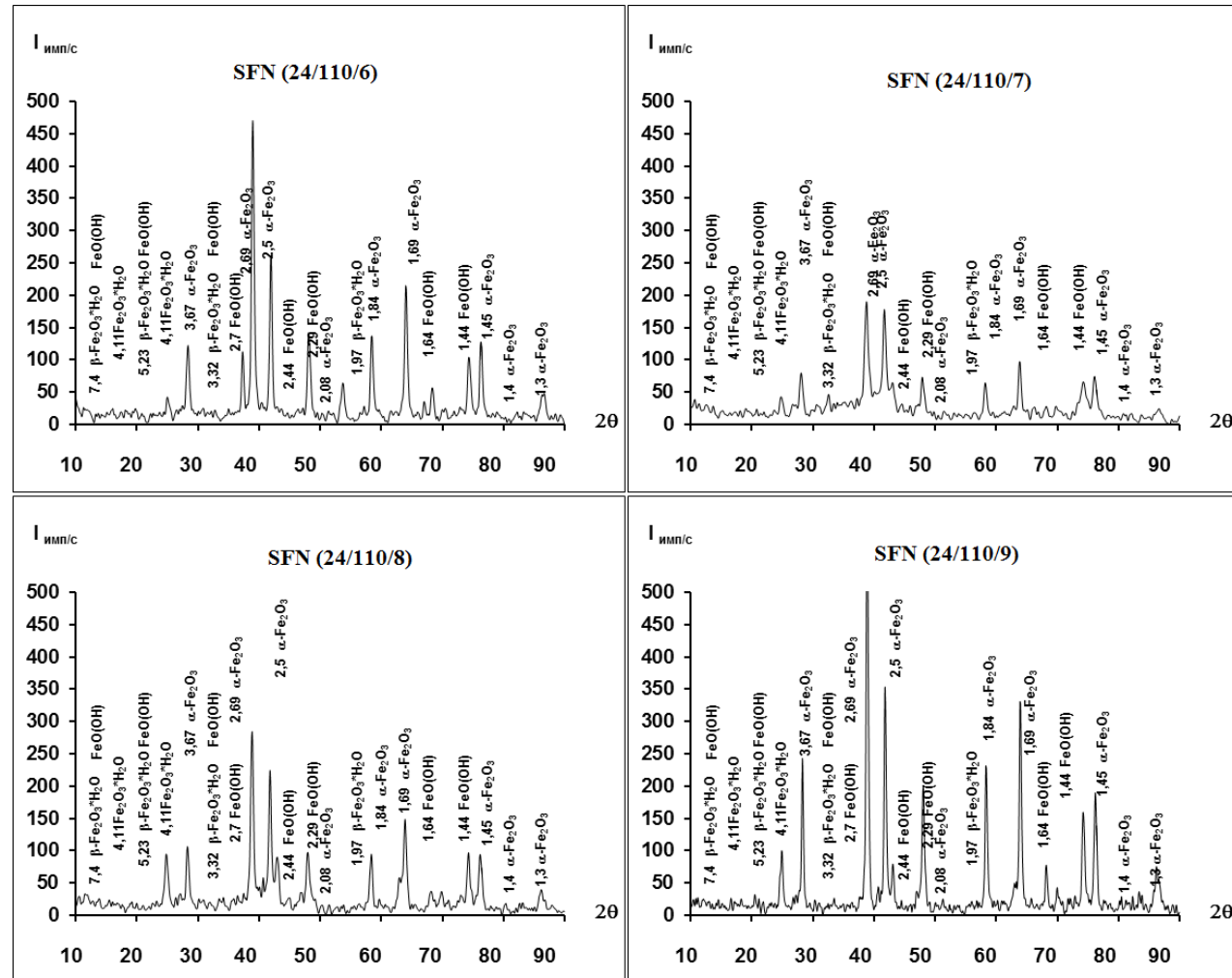
Дериватографія для сорбентів серії SFN з різними рН осадження



Додаток Е

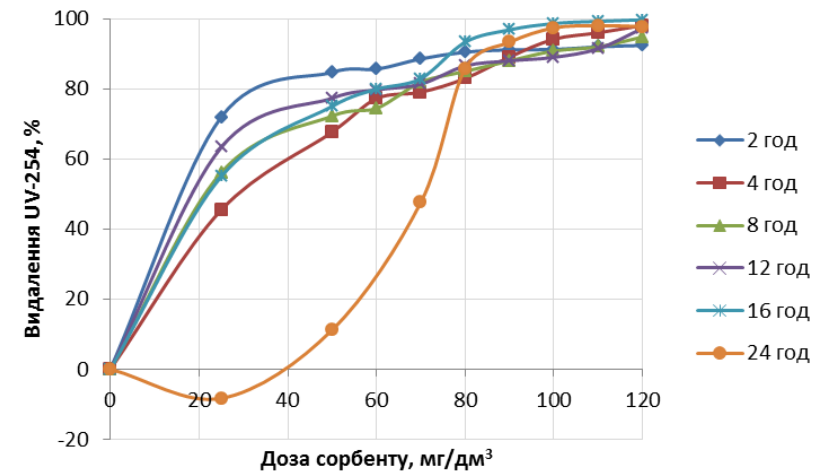
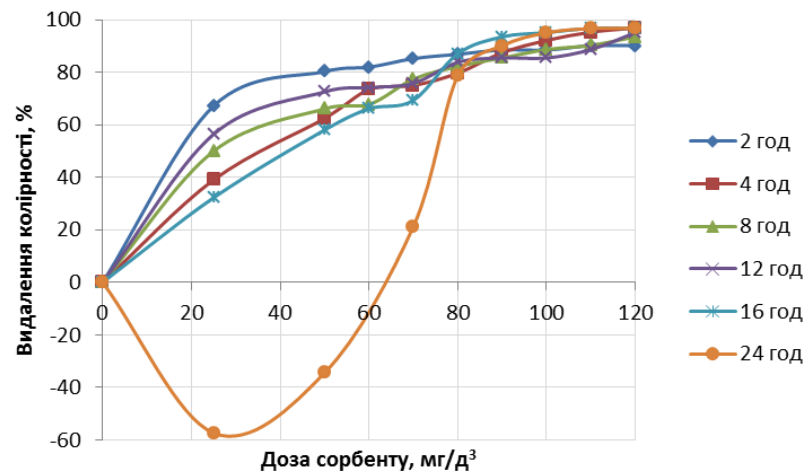
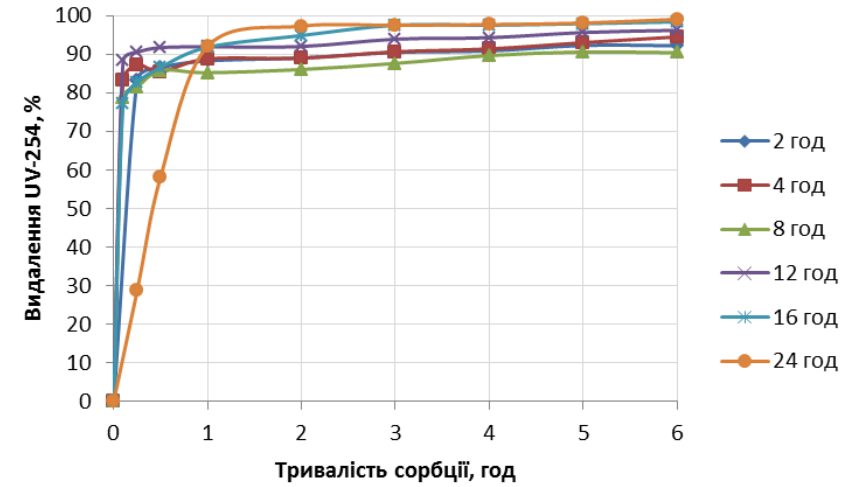
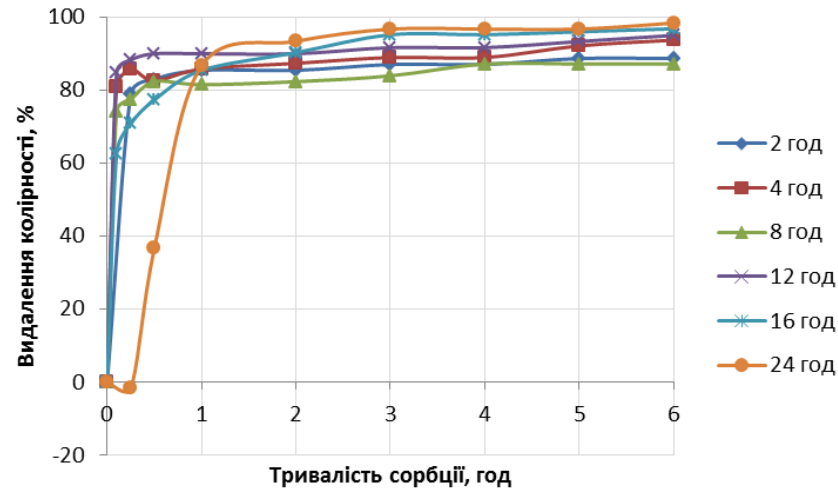
Дифрактограми для сорбентів серії SFN з різною тривалістю термообробки





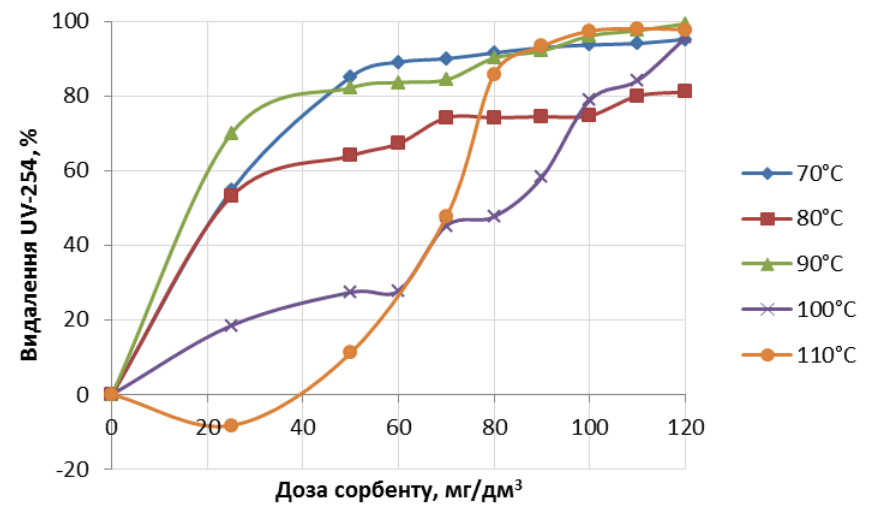
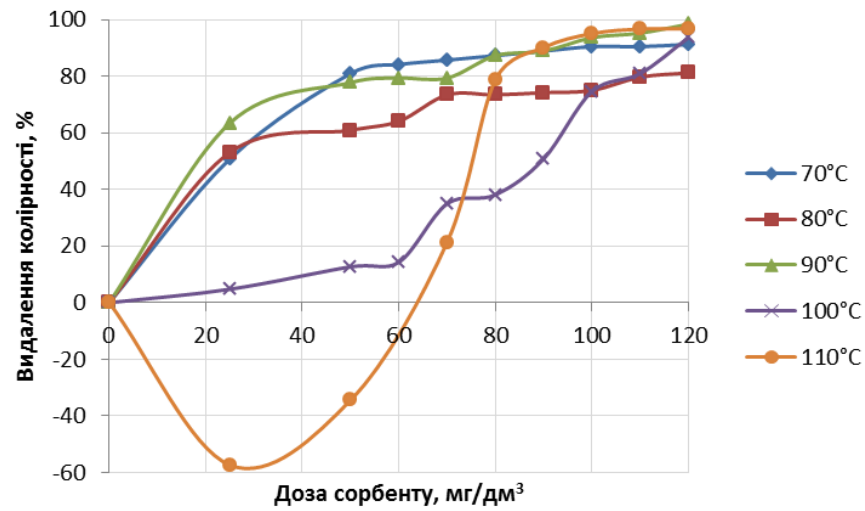
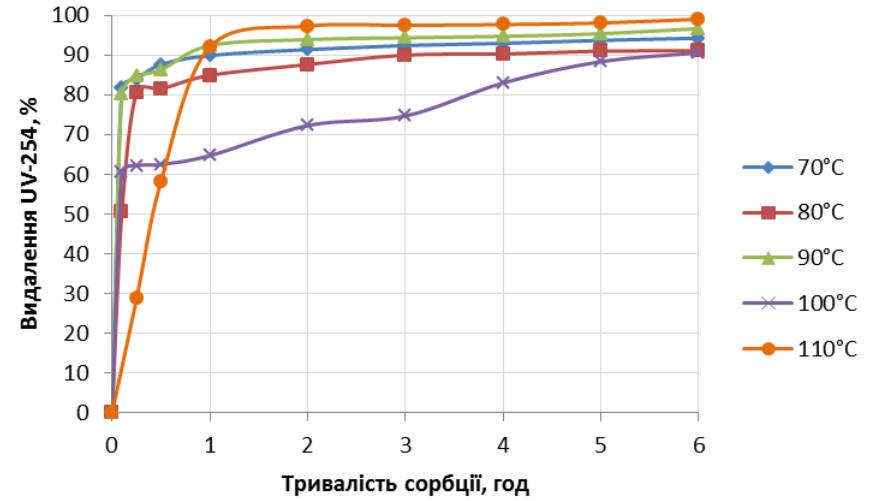
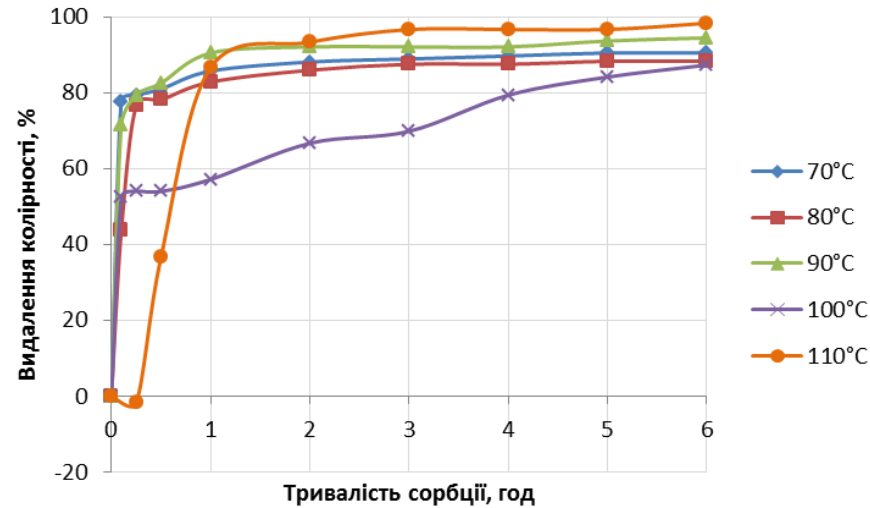
Додаток Ж

Адсорбція гуматів для сорбентів серії SFN з різною тривалістю термообробки



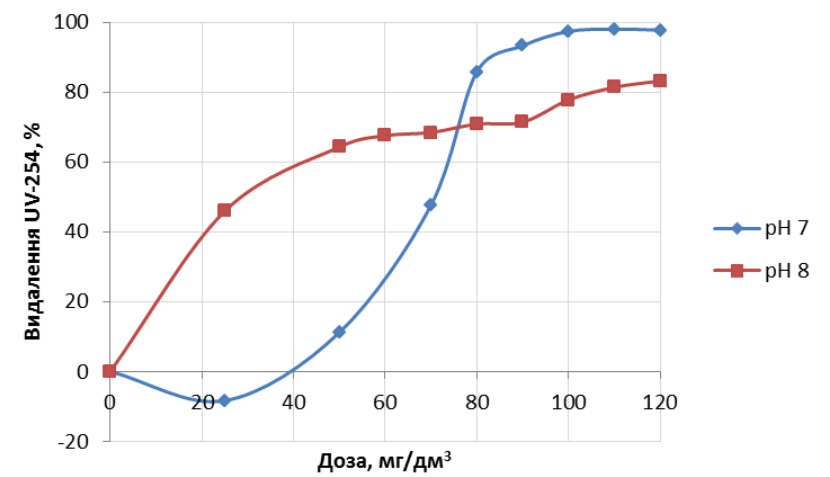
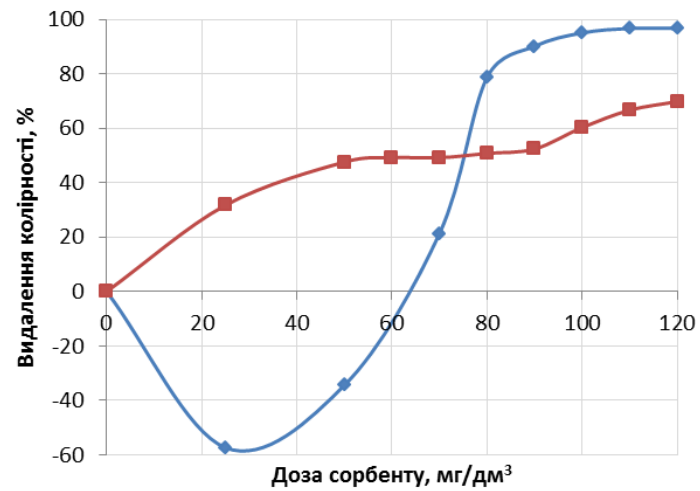
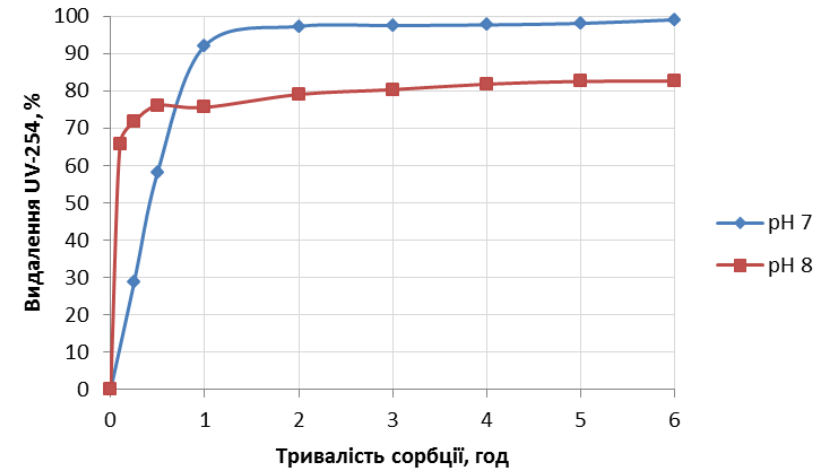
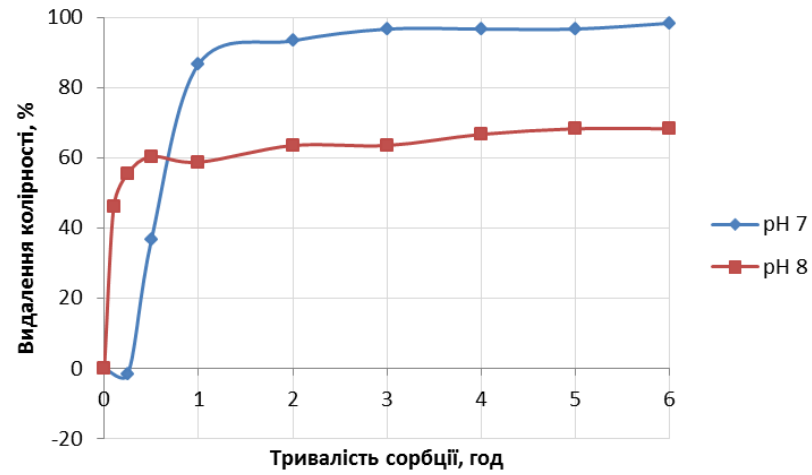
Додаток 3

Адсорбція гуматів для сорбентів серії SFN із різною температурою термообробки



Додаток И

Адсорбція гуматів для сорбентів серії SFN з різними рН осадження



Додаток І

Список публікацій здобувача

1. **Літинська М.І.**, Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2016). Забруднення природних вод арсеновмісними сполуками: Причини та можливі способи вирішення проблеми. Вода та водоочисні технології. Науково-технічні вісті, 1(18), 13-22.
2. **Litynska, M.**, Tolstopalova, N., Astrelin, I. (2017). Neutralization of arsenic pollutants, contained in natural waters: The theoretical analysis of solubility of some arsenates and optimization of the processes. J. Water Environ. Nanotechnol., 2(1), 1-8.
3. **Litynska, M.**, Tolstopalova, N., Astrelin, I. (2017). Ways of Arsenic Compounds Getting into Natural Waters. Modern Environmental Science and Engineering, 3(1), 50-60.
4. **Litynska M.**, Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. (2017). Powder iron-containing adsorbents for arsenic removal: influence of heating. Process Eng. J., 1(2), 68-72.
5. **Літинська М.І.**, Толстопалова Н.М., Астрелін І.М., Петрус Н.В. (2019). Вплив сторонніх іонів на адсорбцію арсенату на ферум(III) оксидах і гідроксидах. Питання хімії та хімічної технології, 3, 22-29.
6. **Litynska M.**, Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. (2019). Ferric Oxyhydroxide as Fouling Prevention Reagent for Low-Pressure Membranes. J. Ecol. Eng., 20(3), 77–84.
7. **Litynska M.**, Gusak A., Tolstopalova N., Astrelin I. (2019). Arsenic-containing wastes of water treatment: possible ways of utilization. Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті, 2(25), 18-25.
8. Astrelin I., **Litynska M.**, Sanginova O., Tolstopalova N., Mitchenko T., Arkhipova A. (2019). Water Utilities' Risk Assesment. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Physical and Cyber Safety in Critical Water

Infrastructure, Sub-Series D: Information and Communication Security, 56, 106-112.

9. Патент України на корисну модель №123917. Спосіб синтезу дрібнодисперсного оксигідроксиду заліза (III) для комбінованої сорбційно-мембранної технології водоочищення: **Літинська М.І.**, Антонюк Р.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. Заявл. 18.10.2017. Опубл. 12.13.2018. Бюл. №5.

10. Патент України на корисну модель №133214, МПК B01J20/06, B01J20/20, B01J20/282. Спосіб синтезу допованого оксигідроксидом заліза (III) активованого вугілля для видалення сполук арсену з водного середовища: **Літинська М.І.**, Гусак А.В. Заявл. 29.10.2018. № u201810705. Опубл. 25.03.2019. Бюл. № 6.

11. **Літинська М.І.** (2015). Проблема очищення природних вод від сполук арсену. Збірник матеріалів Всеукраїнської студентської наукової конференції з міжнародною участю «Наукова Україна», Дніпропетровськ, 720-722.

12. **Літинська М.І.** (2015). Проблема видалення сполук арсену з природних вод. Збірка тез доповідей XVIII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», Київ, 110.

13. **Літинська М.І.**, Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. (2015). Сорбенти для видалення сполук арсену з природних вод. Збірник матеріалів VII Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження», Дніпропетровськ, 148.

14. **Літинська М.І.**, Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. (2015). Арсеновмісні мінерали як джерело сполук арсену в природних водах. Збірка матеріалів Другої Всеукраїнської науково-практичної конференції за міжнародною участю «Екологічні проблеми природокористування та охорона навколишнього середовища», Рівне, 113-114.

15. **Litynska M.**, Astrelin I., Tolstopalova N. (2015). Ways of Arsenic Compounds Getting into Natural Waters. Збірка матеріалів III Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», Київ, 27-29.

16. **Litynska M.**, Tolstopalova N., Astrelin I. (2016). Neutralization of arsenic pollutants of natural waters by converting them into insoluble form. Proceedings of IWA Specialist Conference «Advances in particle science and separation: Meeting tomorrow's challenges», Oslo, Norway, 435-437.

17. **Літинська М.І.**, Тихонюк О.Ю., Кирій С.О. (2016). Червоний шлам як сорбент очищення води від сполук арсену. Збірник тез доповідей учасників VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 204-205.

18. **Litynska M.**, Tolstopalova N., Astrelin I. (2016). Removal of As (V) Compounds from the Aquatic Phase by Coagulation. Збірник матеріалів XIX Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», Київ, 140-141.

19. **Літинська М.І.** (2016). Вплив температури прожарювання на властивості продуктів дегідратації гідроксидів феруму (III). Збірник тез доповідей Наукової конференції молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 46-47.

20. **Litynska M.** (2017). The effect of the drying mode on the selectivity of iron-containing. Хімія та сучасні технології. Збірник матеріалів VIII Міжнародної науково-технічної конференції, Дніпро, 97-98.

21. **Litynska M.**, Tolstopalova N., Astrelin I. (2017). Influence of preparation conditions on As(V) sorption efficiency applying activated carbon doped by iron oxyhydroxide. 5th International Water Forum «Water Resources and Climate». Minsk. Republic of Belarus, 59-62.

22. **Litynska M.**, Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. (2017). Iron (III) oxyhydroxide and iron (III) oxide as adsorbents for arsenic (V) removal from water phase. Збірка матеріалів V Міжнародної науково-практичної

конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», Київ, 40-41.

23. **Litynska M.**, Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. (2017). Influence of carrier type on arsenic (V) removal by activated carbon-iron (III) oxyhydroxide adsorbents. Збірник тез доповідей Наукової конференції молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 35-36.

24. **Litynska M.**, Maletskyi Z. (2017). Characterization of iron-based fine particle adsorbents. Ukrianian-Polish Scientific Conference «Membrane and sorption processes and technologies», Membrane Research Center of NaUKMA, Київ, 167-169.

25. **Літинська М.І.**, Антонюк Р.І. (2018). Спосіб моделювання колоїдного фоулінгу. Збірник тез доповідей учасників VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 156.

26. Гусак А.В., **Літинська М.І.** (2018). Вилучення сполук арсену з водного середовища за допомогою зернистих адсорбентів. Збірник тез доповідей учасників VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 157.

27. Гусак А.В., **Літинська М.І.**, Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2018). Видалення арсено-ароматичних забрудників із водного середовища. Матеріали конференції Всеукраїнської науково-методичної конференції «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи», Шостка, 11.

28. **Літинська М.І.**, Антонюк Р.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2018). Запобігання колоїдного фоулінгу мікрофільтраційних мембран. Матеріали Всеукраїнської науково-методичної конференції «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи», Шостка, 21.

29. **Litynska M.**, Maletskyi Z. (2018). Adsorption of NOM by Heated Iron Oxide Particles (HIOP) at different pH. Збірка матеріалів II Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення», Київ, 59-61.

30. **Литинская М.И.**, Антонюк Р.И., Толстопалова Н.М., Астрелин И.М. (2018). Синтез и использование оксигидроксида железа (III) в очистке природных и сточных вод. Материалы Международной научно-практической конференции «Вода – важный фактор для устойчивого развития», Душанбе, 96-101.

31. **Litynska M.**, Antoniuk R., Tolstopalova N., Astrelin I. (2018). Influence of Synthesis Conditions on Particle Sizes for Precipitation of Ferric Oxyhydroxide. Book of abstracts of 2nd International conference of innovations in natural science and engineering, Kyiv, 200-201.

32. **Літинська М.І.**, Антонюк Р.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2018). Шляхи утилізації арсеновмісних відходів Матеріали IV міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», Шостка, 159-161.

33. Петрус Н.В., **Літинська М.І.** (2018). Вплив сторонніх іонів на адсорбцію As(V) із водного середовища. Збірник тез доповідей учасників VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 175.

34. Петрус Н.В., **Літинська М.І.**, Толстопалова Н.М., Астрелін І.М. (2018). Вплив хлорид-йонів на сорбційне вилучення As(V) з водного середовища. Збірка матеріалів II Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення», Київ, 73-75.

35. **Litynska M.**, Antoniuk R. (2019). Influence of temperature on analytical signal in photometric determination of arsenate-ions. Материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии», Минск, 169-171.

36. **Litynska M.** (2019). Problem of arsenic determination in natural water of Ukraine. Book of abstracts of II International (XII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists “Current Chemical Problems”, Vinnytsia, 13.

37. **Litynska M.**, Babakov O., Tolstopalova N., Astrelin I. (2019).

Ecological Assessment of Different Arsenic Removal Methods in Water Treatment. Збірник наукових статей Сьомої міжнар. наук.-практ. конф. «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2019», Київ, 301-305.

38. **Litynska M.**, Tolstopalova N., Astrelin I. (2019). Water Quality Problems in Carpathian Region. Матеріали Вісімнадцятої міжнародної науково-практичної конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону / Проблеми охорони та раціонального використання», Львів, 198-199.

39. **Litynska M.**, Tarabaka V., Tolstopalova N., Astrelin I. (2019). Adsorption properties of some ferric-based materials in the context of potentiometric titration. Proceedings of the VI International Scientific and Technical Conference "Pure Water. Fundamental, Applied and Industrial Aspects", Kyiv, 43-45.

40. **Litynska M.**, Sanginova O., Tolstopalova N., Obushenko T., Astrelin I. (2019). Water Crisis in Ukraine: the Situation and Possible Solutions. Water and Development Congress and Exhibition. Sustainable Solutions for Emerging Economies, Colombo, Sri Lanka.

41. **Litynska M.**, Gusak A. (2020). Utilization of arsenic- containing wastes of water treatment by usage in concrete constructions. Збірка тез доповідей VIII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 88.

42. Antoniuk R., **Litynska M.**, Tolstopalova N., Astrelin I. (2020). Treatment of natural water and wastewater from arsenic compounds of different genesis using fine dispersed iron-containing adsorbent. Матеріали XXI Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», Київ, 121.

Додаток І

Акти впровадженнь та випробувань

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Декан ХТФ, КІП ім. Сікорського,
 проф., д.т.н.
І.М. Астрелін
 « 12 » 11 2018 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Директор ТОВ «Комплексні
 очисні пристрої»
І.О.М. Павлинський
 2018 р.

АКТ ВИПРОБУВАНЬ

**дослідного зразка – суспензійний адсорбент на основі феруму (ІІІ)
 оксигідроксиду для видалення сполук арсену з водного середовища**

Ми, що нижче підписалися, науковий керівник кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології (ТІР, В та ЗХТ), професор, д.т.н. Астрелін І.М.; асистент кафедри ТІР, В та ЗХТ Літинська М.І.; в.о. зав. кафедри ТІР, В та ЗХТ, к.т.н. Толстополова Н.М.; магістрант кафедри ТІР, В та ЗХТ Антошок Р.І. від Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (НПУУ «КІП імені Ігоря Сікорського») та головний технолог к.т.н. Стещенко М.І., головний інженер П.І.О. від ТОВ «Комплексні очисні пристрої» склали цей акт в тому, що було проведено випробування синтезованого зразку суспензійного адсорбенту на основі феруму (ІІІ) оксигідроксиду для видалення сполук арсену з водного середовища. Очищення підлягали модельні стічні води з концентрацією арсену 500-1000 мкг/дм³.

Дози сорбенту 50 мг/дм³ вистачає для близько 97%-го видалення As (V) (залишковий вміст арсену 15-26 мкг/дм³), а доза 110 мг/дм³ дозволяє досягти 99% очищення (залишковий вміст 2-8 мкг/дм³) за початкової концентрації арсену 500 мкг/дм³. Для практично повної (залишковий вміст не більше 10 мкг/дм³) деарсенізації вод з вмістом As (V) 1000 мкг/дм³ раціональна доза сорбенту становить 150 мг/дм³.

Результати аналітичного визначення (стандартні методики) концентрації забруднюючих речовин підтвердили здатність сорбенту видаляти сполуки арсену з водного середовища до рівня, нижчого за нормативний.

Висновок: вважати, що дослідний зразок сорбенту випробувано в реальних умовах функціонування виробництва і може бути рекомендовано для розширеного впровадження для очищення вод від сполук арсену.

Від КІП ім. Ігоря Сікорського
 Науковий керівник кафедри ТІР, В та ЗХТ
І.М. Астрелін
 В.о. зав. кафедри ТІР, В та ЗХТ
Н.М. Толстополова
 Асистент кафедри ТІР, В та ЗХТ
(М.І. Літинська)
 Магістрант кафедри ТІР, В та ЗХТ
Р.І. Антошок

Від ТОВ «Комплексні очисні
 пристрої»
 Головний технолог
М.І. Стещенко
 Головний інженер
П.І.О. Павлинський

Продовження Додатка І

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова методичної комісії ХТФ

Доцент, канд. тех. наук

О.В. Сангінова

«18» 06 2018 р.

«ПОГОДЖЕНО»

Декан ХТФ

Професор, д.т.н.

І.М. Астрелія

«18» 06 2018 р.

АКТ

впровадження у навчальний процес лабораторної роботи

«Адсорбційне видалення сполук арсену з води»

Ми, що нижче підписалися, засвідчуємо, що лабораторна робота «Адсорбційне видалення сполук арсену з води», розроблена асистентом кафедри ТНР, В та ЗХТ Літинською Мартою Ігорівною та доцентом кафедри ТНР, В та ЗХТ Толстопаловою Наталією Михайлівною, повністю забезпечена, як методично, так і матеріально, і може бути використана для навчального процесу в рамках лабораторного практикуму кредитного модулю «Технологія і обладнання підготовки питної і технічної води» для магістрів 1-го р.н. ХТФ, спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія.

Розробники

аспірант кафедри ТНР, В та ЗХТ

М.І. Літинська

доцент, к.т.н.

Н.М. Толстопалова

Член метод. комісії кафедри ТНР, В та ЗХТ

доцент, к.т.н.

А.Л. Концевой

Секретар кафедри ТНР, В та ЗХТ

Т.І. Обушенко

В.о. зав. кафедри ТНР, В та ЗХТ

доцент, к.т.н.

Н.М. Толстопалова

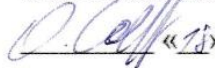
Продовження Додатка І

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова методичної комісії ХТФ

Доцент, канд. тех. наук

О.В. Сангінова

 «14» 06 2018 р.

«ПОГОДЖЕНО»

Декан ХТФ

Професор, д.т.н.

І.М. Астрелін

 «18» 06 2018 р.

АКТ

впровадження у навчальний процес лабораторної роботи

«Фотометричне визначення масової концентрації арсену у водному середовищі»

Ми, що нижче підписалися, засвідчуємо, що лабораторна робота **«Фотометричне визначення масової концентрації арсену у водному середовищі»**, розроблена асистентом кафедри ТНР, В та ЗХТ Літинською Мартою Ігорівною, доцентом кафедри ТНР, В та ЗХТ Толстопаловою Наталією Михайлівною та старшим викладачем кафедри Обушенко Тетяною Іванівною, повністю забезпечена, як методично, так і матеріально, і може бути використана для навчального процесу в рамках лабораторного практикуму кредитного модулю «Прецизійні методи аналізу неорганічних речовин» для магістрів 1-го р.н. ХТФ, спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія.

Розробники

аспірант кафедри ТНР, В та ЗХТ



М.І. Літинська

доцент, к.т.н.



Н.М. Толстопалова

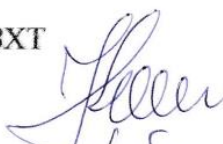
ст. викл. кафедри ТНР, В та ЗХТ



Т.І. Обушенко

Член метод. комісії кафедри ТНР, В та ЗХТ

доцент, к.т.н.



А.Л. Концевой

Секретар кафедри ТНР, В та ЗХТ



Т.І. Обушенко

В.о. зав. кафедри ТНР, В та ЗХТ

доцент, к.т.н.



Н.М. Толстопалова


Продовження Додатка І

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова методичної комісії ХТФ

Доцент, канд. тех. наук

О.В. Сангінова

 «18» 06 2018 р.

«ПОГОДЖЕНО»

Декан ХТФ

Професор, д.т.н.

І.М. Астрелін

 «18» 06 2018 р.

АКТ

впровадження у навчальний процес лабораторної роботи

«Синтез дрібнодисперсного оксигідроксиду заліза»

Ми, що нижче підписалися, засвідчуємо, що лабораторна робота «Синтез дрібнодисперсного оксигідроксиду заліза», розроблена асистентом кафедри ТНР, В та ЗХТ Літинською Мартою Ігорівною та доцентом кафедри ТНР, В та ЗХТ Толстопаловою Наталією Михайлівною, повністю забезпечена, як методично, так і матеріально, і може бути використана для навчального процесу в рамках лабораторного практикуму кредитного модулю «Технологія та обладнання очищення стічних вод» для магістрів 1-го р.н. ХТФ, спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія.

Розробники

аспірант кафедри ТНР, В та ЗХТ



М.І. Літинська

доцент, к.т.н.



Н.М. Толстопалова

Член метод. комісії кафедри ТНР, В та ЗХТ

доцент, к.т.н.



А.Л. Концевой

Секретар кафедри ТНР, В та ЗХТ



Т.І. Обушенко

В.о. зав. кафедри ТНР, В та ЗХТ

доцент, к.т.н.



Н.М. Толстопалова

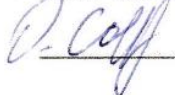
Продовження Додатка І

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова методичної комісії ХТФ

Доцент, канд. тех. наук

О.В. Сангінова

 «18» 06 2018 р.

«ПОГОДЖЕНО»

Декан ХТФ

Професор, д.т.н.

І.М. Астрелін


«18» 06 2018 р.

АКТ

впровадження у навчальний процес лабораторної роботи

«Коагуляційне видалення сполук арсену з води»

Ми, що нижче підписалися, засвідчуємо, що лабораторна робота **«Коагуляційне видалення сполук арсену з води»**, розроблена асистентом кафедри ТНР, В та ЗХТ Літинською Мартою Ігорівною та доцентом кафедри ТНР, В та ЗХТ Толстопаловою Наталією Михайлівною, повністю забезпечена, як методично, так і матеріально, і може бути використана для навчального процесу в рамках лабораторного практикуму кредитного модулю «Теоретичні основи хімії та технології води» для бакалаврів 3-го р.н. ХТФ, спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія.

Розробники

аспірант кафедри ТНР, В та ЗХТ



М.І. Літинська

доцент, к.т.н.



Н.М. Толстопалова

Член метод. комісії кафедри ТНР, В та ЗХТ

доцент, к.т.н.



А.Л. Концевой

Секретар кафедри ТНР, В та ЗХТ



Т.І. Обушенко

В.о. зав. кафедри ТНР, В та ЗХТ

доцент, к.т.н.



Н.М. Толстопалова

Продовження Додатка І

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова методичної комісії ХТФ

Доцент, к.т.н.

О.В. Сангінова

«14» 11 2018 р.

«ПОГОДЖЕНО»

Декан ХТФ

Професор, д.т.н.

І.М. Астрелін

«16» 11 2018 р.

АКТ

впровадження у навчальний процес лабораторної роботи

«Використання джар-тесту для видалення сполук арсену з води за допомогою дрібнодисперсних адсорбентів»

Ми, що нижче підписалися, засвідчуємо, що лабораторна робота **«Використання джар-тесту для видалення сполук арсену з води за допомогою дрібнодисперсних адсорбентів»**, розроблена асистентом кафедри ТНР, В та ЗХТ Літинською Мартою Ігорівною, магістрантом кафедри ТНР, В та ЗХТ Антоною Романом Ігоровичем та доцентом кафедри ТНР, В та ЗХТ Толстопаловою Наталією Михайлівною, повністю забезпечена, як методично, так і матеріально, і може бути використана для навчального процесу в рамках лабораторного практикуму кредитного модулю «Технологія і обладнання підготовки питної і технічної води» для магістрів 1-го р.н. ХТФ, спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія.

Розробники

асистент кафедри ТНР, В та ЗХТ

М.І. Літинська

магістрант кафедри ТНР, В та ЗХТ

Р.І. Антонюк

доцент, к.т.н.

Н.М. Толстопалова

Член метод. комісії кафедри ТНР, В та ЗХТ

доцент, к.т.н.

А.Л. Концевой

Секретар кафедри ТНР, В та ЗХТ

Т.І. Обушенко

В.о. зав. кафедри ТНР, В та ЗХТ

доцент, к.т.н.

Н.М. Толстопалова